



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

17 Veröffentlichung
18 DE 198 81 083 T 1

- der internationalen Anmeldung mit der
- 17 Veröffentlichungsnummer: WO 99/01527 in
deutscher Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2 Int.Pat.ÜG)
- 19 Deutsches Aktenzeichen: 198 81 083.0
- 16 PCT-Aktenzeichen: PCT/JP98/02891
- 15 PCT-Anmeldetag: 26. 8. 98
- 14 PCT-Veröffentlichungstag: 14. 1. 99
- 13 Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung
in deutscher Übersetzung: 15. 7. 99

51 Int. Cl.⁶:
C 10 M 169/06

C 10 M 115/08
C 10 M 117/00
C 10 M 133/06
C 10 M 125/10
C 10 M 139/00
C 10 N 40/02
C 10 N 10/02
C 10 N 10/04
C 10 N 10/10
C 10 N 10/12
C 10 N 10/16

DE 198 81 083 T 1

10 Unionspriorität:

9/190761 02. 07. 97 JP
9/284258 02. 10. 97 JP

11 Anmelder:

NSK Ltd., Tokio/Tokyo, JP

12 Vertreter:

Grünecker, Kinkeldey, Stockmair & Schwanhäusser,
Anwaltssozietät, 80538 München

13 Erfinder:

Yokouchi, Atsushi, Fujisawa, Kanagawa, JP;
Matsumoto, Youichi, Fujisawa, Kanagawa, JP; Iso,
Kenichi, Fujisawa, Kanagawa, JP; Hachiya, Kouichi,
Fujisawa, Kanagawa, JP; Koizumi, Hideki, Fujisawa,
Kanagawa, JP; Naka, Michiharu, Fujisawa,
Kanagawa, JP

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

50 Wälzlager

DE 198 81 083 T 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

5 P 30 537

10

Beschreibung

Wälzlager

15

Technisches Anwendungsgebiet

Diese Erfindung bezieht sich auf ein Wälzlager und insbesondere auf ein Wälzlager, das unter solchen Bedingungen verwendet wird, bei denen Wasser 20 in das Schmiermittel eindringen kann oder das Wälzlager der Einwirkung einer hohen Temperatur, einer hohen Rotationsgeschwindigkeit oder Vibrationen ausgesetzt ist, und das geeignet ist für elektrische Teile und Zubehörtelle eines Automobilmotors, z.B. einer Drehstrom-Lichtmaschine.

25 Technischer Hintergrund

Ein Wälzlager weist ein Schmiermittel auf, das in einem ringförmigen Raum eingeschlossen ist, der von Wälzkörpern und Laufringen gebildet wird, um dadurch das Wälzlager gegen Beschädigung durch Festfressen zu schützen und die Verminderung der Wälzlager-Lebensdauer L zu verhindern.

Es ist allgemein bekannt, daß die Einführung von Wasser in das Schmiermittel zu einer starken Abnahme der Lebensdauer (Haltbarkeit) führt. So setzt bei-

Gemäß dem ersten Stand der Technik wird eine Kombination aus einer Kontaktgummidichtung, die an dem Gehäuse (an der Außenseite eines Lagers) befestigt ist, und einer Kontaktgummidichtung, die an der Innenseite des Lagers befestigt ist, verwendet, mit der es gelingt, die Wasser-Konzentration in dem Schmiermittel von 40 % auf weniger als 10 % herabzusetzen, verglichen mit der Verwendung der Kontaktgummidichtung allein, die an dem Gehäuse zur Verhinderung des Eindringens von Wasser befestigt ist. Außerdem kann der Verbrauch an Schmiermittel auf 1/200 herabgesetzt werden. In dem Bericht ist auch angegeben, daß das Auftreten von Brüchen, die mehrmals pro Jahr aufgetreten waren, dadurch auf Null herabgesetzt wurde.

Ein weiterer Stand der Technik zur Verhinderung des Eindringens von Wasser in das Schmiermittel des Lagers für die vorstehend beschriebene Arbeitswalze ist der, bei dem ein Schmiermittel zusammen mit Druckluft als Trägergas einem Lagergehäuse zugeführt wird (vgl. "NSK Technical Journal" Nr. 654, S. 54-56 (1992), nachstehend als "zweiter Stand der Technik" bezeichnet). Gemäß dem zweiten Stand der Technik wird der Luftdruck in dem Gehäuse auf einen hohen Wert eingestellt durch Verwendung von Druckluft, wodurch es möglich ist, das Eindringen von Wasser in das Schmiermittel zu unterbinden.

Andere wichtige Wälzlager, die unter dem Eindringen von Wasser in das Schmiermittel leiden, sind solche für elektrische Teile und Zubehörteile eines Automobilmotors. Zu "Lagern für elektrische Teile und Zubehörteile eines Automobilmotors" gehören solche für Hilfs-Teile, die von einem Riemen an der Außenseite eines Automobilmotors angetrieben werden, beispielsweise ein Lager für eine Drehstrom-Lichtmaschine, ein Lager für eine elektromagnetische Kupplung einer Klimaanlage, ein Lager für eine Treibriemen-Spannrolle und ein Lager für eine Wasserpumpe. Diese Lager von elektrischen Teilen und Zubehörteilen unterliegen dem Eindringen von Schmutzwasser oder Regenwasser, das von der Straße nach oben spritzt, und das Lager der Wasserpumpe unterliegt dem Eindringen des im Kreislauf geführten Wassers zum Kühlen des Motors.

- Von diesem Gesichtspunkt aus betrachtet sind bereits Verfahren zur Verbesserung der Abdichtungsleistung der Dichtung an der Innenseite vorgeschlagen worden als Mittel zur Verhinderung des Eindringens von Wasser in das
- 5 Schmiermittel der Lager für elektrische Teile und Zubehöerteile eines Automotors (vgl. "NSK Technical Journal", Nr. 660, S. 15-22 (1995), und *ibid*, Nr. 652, S. 66-67 (1992), nachstehend als "dritter Stand der Technik" bezeichnet).

- Es wurde auch bereits darüber berichtet, daß die Haltbarkeit (Lebensdauer)
- 10 eines Wälzlagers im allgemeinen stark abnimmt, wenn Vibrationen darauf einwirken oder wenn die Peripherien eines Lagers eine geringe Steifigkeit (dynamische Elastizität) aufweisen (vgl. Yasuo Murakami und Hiromichi Takemura in "Preprints of Tribology Conference", abgehalten von der Nippon Tribology Gakkai, in Nagoya, Japan, im November 1993, S. 295-298, "Densoyo jikuuke no flaking gensho no kenkyu", nachstehend als "Literaturstelle 2" bezeichnet).

- Das heißt, wenn Vibrationen während des Laufs darauf einwirken, wird der ölige Film, der zwischen den Laufbahnen der Laufringe und den Wälzkörpern
- 20 gebildet wird, unzureichend, um einer Zugbeanspruchung auf die Kontaktfläche standzuhalten und dort, wo eine rotierende Welle und der innere Laufring mit einem festen Preßsitz (Interferenzsitz) aufeinander sitzen, um die Steifheit des Lagergehäuses herabzusetzen, wirkt immer eine Zugbeanspruchung auf die Laufbahnen der Laufringe ein. Als Folge davon hat das Lager die Neigung,
- 25 unter den Einflüssen des Wassergehaltes, der ursprünglich in dem Schmiermittel selbst dann vorhanden ist, wenn kein Wasser von außen in das Schmiermittel eindringt, einem frühen Abblättern (Ausbrechen bzw. Abplatzen) zu unterliegen, was zu einer verminderten Lager-Lebensdauer L führt.
- 30 Die obengenannten elektrischen Teile und Zubehöerteile für einen Automotor nehmen nun direkt die Vibrationen des Treibriemens auf und das Lagergehäuse weist eine geringe Steifigkeit (dynamische Elastizität) auf. Deshalb

- das Schmiermittel zu verhindern. Eine Gegenmaßnahme gegen das Eindringen von Wasser sollte auch ergriffen werden bei den Lagern für Trocknungswalzen einer Papierherstellungs-Vorrichtung, weil Wasserdampf in das Lager eindringen kann, was aus der Literaturstelle 3 hervorgeht. Da jedoch die Lager
- 5 für Trocknungswalzen einer Papierherstellungs-Vorrichtung in der Regel unter Hochtemperatur-Bedingungen eingesetzt werden, ist es aus Gründen der Wärmebeständigkeit schwierig, eine Kontaktgummidichtung zu verwenden, wie sie in den Lagern für die Arbeitswalze oder in den Lagern für Automobilräder eingesetzt wird. Deshalb wurde die Verwendung von speziellen Kautschuken für hohe Temperaturen, die eine ausreichende Wärmebeständigkeit haben,
- 10 entwickelt, um das Eindringen von Wasser zu verhindern.

- Kurz zusammengefaßt wird das Prinzip der Verwendung einer Kontaktgummidichtung, wie in dem ersten Stand der Technik und in dem dritten Stand der
- 15 Technik vorgeschlagen, angewendet auf die Lager für Automobilräder und andere Lager, um das Einsickern von Wasser in das Schmiermittel der Lager zu minimieren (der Stand der Technik, der sich auf die anderen Wälzlager bezieht, wird nachstehend als "fünfter Stand der Technik" bezeichnet).

- 20 Andererseits kondensiert dort, wo eine Vorrichtung oder ein Automobil, in dem die Lager verwendet werden, aufgehängt ist und die Temperatur in dem Lagergehäuse auf den Taupunkt fällt, die Feuchtigkeit in der Umgebung des Lagers zu Wassertröpfchen, die an dem Lager haften oder in das Schmiermittel eindringen, wobei sie eine Herabsetzung der Lager-Lebensdauer L bewirken,
- 25 wie von Ken-ichi Uchida in "NSK Technical Journal", Nr. 632, S. 40-45 (1973), beschrieben, nachstehend als "Literaturstelle 4" bezeichnet.

- Es ist darin auch angegeben, daß die Beeinträchtigung (Verschlechterung) eines Schmiermittels durch Oxidation begleitet ist von der Wasserbildung und
- 30 daß das gebildete Wasser an dem Lager haftet, so daß eine Verminderung der Lager-Lebensdauer L auftritt (vgl. Masao Seki in "Preprints of Symposium on

"Rolling Fatigue", S. 125-130 (1993), nachstehend als "Literaturstelle 5" bezeichnet).

- Nach den Literaturstellen 4 und 5 gibt es Fälle, in denen ein Schmiermittel bei
- 5 Veränderungen der Umgebung und dgl. Wasser enthalten kann, obgleich kein Wasser direkt von außen einsickert. Es ist daher erforderlich, auch andere Gegenmaßnahmen gegen das Eindringen von Wasser in das Schmiermittel als die vorstehend beschriebene Kontaktgummidichtung in Erwägung zu ziehen, um die Herabsetzung der Lager-Lebensdauer L zu vermeiden.
- 10 Von diesem Gesichtspunkt aus betrachtet wurde daher die Verwendung von martensitischem rostfreiem Stahl (SUS 440C) als Lagermaterial, das für die Herstellung von Lagern verwendet werden soll, vorgeschlagen, um die Lager gegen Rost zu schützen, der als Folge des Anhaftens von Wasser auftritt, wo-
- 15 durch eine Herabsetzung der Haltbarkeit (Lebensdauer) verhindert wird (vgl. Korogari Jikuu Kogaku Hensyu linkai (ed.) in "Korogari Jikuu Kogaku", S. 71-72, Yokendo (1976), nachstehend als "sechster Stand der Technik" bezeichnet).
- 20 Wie oben angegeben, ermöglicht der erste Stand der Technik die Herabsetzung der Wasser-Konzentration in einem Schmiermittel von 40 % auf weniger als 10 % und die Herabsetzung des Schmiermittelverbrauchs. Bei einer späteren Überprüfung der tatsächlichen Abnutzung der Arbeitswälzen-Lager wurde gefunden, daß die Festfreß-Vorgänge drastisch abnahmen, es zeigte sich je-
- 25 doch, daß die Dauer bis zum Auftreten des Abblätterns (Ausbrechens), d.h. die Lager-Lebensdauer L , nicht in gleichem Umfang verbessert wurde. Es scheint, daß die Abnahme der Festfreß-Vorgänge auf die Verminderung des Austretens von Schmiermittel durch die im Innern der Lager sitzende Kontaktgummidichtung zurückzuführen ist und daß die mangelhafte Verbesserung der Lager-
- 30 Lebensdauer L darauf zurückzuführen ist, daß das in das Schmiermittel einsickernde Wasser die Wälz-Ermüdungsbeständigkeit des Lagers stark herabsetzt.

geben, einzustellen, so daß es damit nicht möglich ist, die gewünschte Haltbarkeit (Lebensdauer) zu erzielen.

- Wegen der jüngsten Fortschritte auf dem Gebiet des Automobil-Leistungsvermögens ist die Betriebstemperatur der Lager von elektrischen Teilen und Zubehör-Teilen gestiegen. Daraus ergibt sich, daß das Schmierfett gemäß dem vierten Stand der Technik weich wird, wodurch sein Vibrationsdämpfungsvermögen abnimmt, was dazu führt, daß ein frühes Abblättern (Ausbrechen) des Lagers nicht verhindert werden kann. Das frühe Abblättern in Kombination mit dem Eindringen von Wasser in das Schmiermittel kann eine Herabsetzung der Lager-Lebensdauer bewirken, so daß es nicht möglich ist, die gewünschte Haltbarkeit (Lebensdauer) zu erzielen.

- In den letzten Jahren haben Automobile mit Frontmotor und Vorderradantrieb eine weite Verbreitung gefunden mit dem Ziel einer Größen- und Gewichtsverminderung und die Nachfrage nach einer Vergrößerung des Automobil-Passagierraums und dgl. hat die Notwendigkeit ergeben, den Motorraum zu verkleinern. Dies erfordert auch eine weitere Größen- und Gewichtsverminderung der Motor-Hilfsteile, die an Automobilen befestigt sind, wie z.B. der Drehstrom-Lichtmaschine. Andererseits besteht aber auch das Bedürfnis, daß diese Motor-Hilfsteile ein höheres Leistungsvermögen und eine höhere Leistungsabgabe aufweisen. Die Größenverminderung von Motorhilfsteilen ist unvermeidlich verbunden mit einer Verminderung der Leistungsabgabe. Eine Verminderung der Leistungsabgabe (Output), beispielsweise einer Drehstrom-Lichtmaschine oder einer elektromagnetischen Kupplung einer Klimaanlage, wird kompensiert durch eine Erhöhung der Drehzahl und demzufolge hat sich die Drehzahl der Riemenscheiben-Spannrolle erhöht. Um das Motorgeräusch zu senken, war es auch erforderlich, den Motorraum zu verkapseln. Wenn die Verkapselung des Motorraums stärker wird, steigt die Innentemperatur des Motorraums. Als Folge davon steigt die Betriebstemperatur der Lager für die elektrischen Teile und die Zubehör-Teile. Außerdem führt die erhöhte Spannung des Treibriemens zu einer Erhöhung der Belastung auf die Lager. Auf

diese Weise sind die Bedingungen für die Verwendung von Wälzlagern in den Motor-Hilfsteilen immer strenger geworden.

- In den Fällen, in denen Lager für elektrische Teile und Zubehör-Teile unter
- 5 derart hohen Temperatur- und Umdrehungs-Geschwindigkeits-Bedingungen verwendet werden, wird das Weichwerden des Schmierfettes beschleunigt, wodurch die Festreiß-Beständigkeit des Schmierfettes herabgesetzt wird, und es nimmt auch das Dämpfungsvermögen des Schmierfettes ab, so daß ein frühes Abblättern (Ausbrechen) der Lager auftritt, was dazu führt, daß die gewünschte Haltbarkeit (Lebensdauer) nicht erzielt werden kann.
- 10

- Der fünfte Stand der Technik ist im Prinzip ähnlich dem ersten Stand der Technik in bezug auf die Verwendung einer Kontaktgummidichtung und bei ihm tritt deshalb auch die Schwierigkeit einer vollständigen Verhinderung des
- 15 Einsickerns von Wasser auf.

- Der sechste Stand der Technik umfaßt das folgende Problem. Rostfreier Stahl hat eine niedrigere Wärmeleitfähigkeit als niedriglegierter Stahl und neigt daher mehr zu einem Bruch durch Festfressen. Es ist daher schwierig, rostfreien
- 20 Stahl für solche Lager zu verwenden, die unter den vorstehend beschriebenen schlechten Schmier-Bedingungen verwendet werden, die das Eintreten von Wasser in das Schmiermittel erlauben können. Die Korrosionsbeständigkeit des rostfreien Stahls wird aufrechterhalten durch Erzeugung eines Passivierungsfilms auf der Oberfläche. Bei einem Wälzlager wird der Passivierungsfilm jedoch beim Kontakt zwischen der Laufbahn-Oberfläche der Laufringe und der
- 25 Wälz-Oberfläche unterbrochen. Als Folge davon schreitet die Korrosion selektiv fort unter Bildung von Lochfraß (Grübchen), von denen ein Bruch durch Ausbrechen (Rißbildung) ausgeht. Da rostfreier Stahl bei einer hohen Temperatur von 1010 bis 1070°C bei der Herstellung der Lager gehärtet wird, sollte als Heizofen ein Salzbad-Ofen verwendet werden, der zu einer Erhöhung der
- 30 Kosten für die Herstellungsanlagen führen kann (vgl. Nihon Tekko Kyokai (ed.), Ko no netsushori, 5. Auflage, S. 563-586 (1989)).

- Außerdem ist die Schleif-Geschwindigkeit von rostfreiem Stahl niedriger wegen der niedrigeren Wärmeleitfähigkeit, wie vorstehend angegeben, wodurch die Schleifkosten erhöht werden. Der rostfreie Stahl selbst führt, weil er ein
- 5 hochlegierter Stahl ist, zu einer Erhöhung der Materialkosten.

- Die vorliegende Erfindung wurde gemacht unter Berücksichtigung der vorstehend beschriebenen Probleme. Ein Ziel der Erfindung besteht darin, ein Wälzlager bereitzustellen, das eine ausreichende Lager-Lebensdauer leicht
- 10 und wirtschaftlich auch dann sicherstellt, wenn es unter solchen Bedingungen verwendet wird, bei denen Wasser von außen her oder Wasser aufgrund einer Kondensation von Feuchtigkeit in das Schmiermittel einsickern kann oder das Lager unter dem Einfluß von Vibrationen steht.

15 Beschreibung der Erfindung

- Die Erfinder der vorliegenden Erfindung haben umfangreiche Untersuchungen durchgeführt, um ein Wälzlager zu finden, das gegen die Ausbreitung der Korrosion an der Lagerkontaktstelle auch dann geschützt ist, wenn es unter
- 20 Schmier-Bedingungen verwendet wird, unter denen das Schmiermittel Wasser enthält. Als Folge davon wurde es als wichtig angesehen, die Kathoden-Reaktion auf der Laufbahn der Laufringe so zu kontrollieren (zu steuern), daß verhindert wird, daß Wasserstoff in den Laufringen absorbiert wird. Es wurde außerdem als für diesen Zweck wirksam gefunden, die Wasserstoffionen-
- 25 Konzentration in dem Schmiermittel zu senken, d.h. mit anderen Worten, den Wasserstoffionenexponenten-pH-Wert des Schmiermittels zu erhöhen.

- Ein Versuch, bei dem eine alkalische Substanz einem Schmiermittel in steigenden Mengen zugesetzt wurde, zeigte, daß die Kathoden-Reaktion unter-
- 30 drückt werden kann unter Verbesserung der Wälz-Ermüdungsbeständigkeit, wenn der Wasserstoffionenexponenten-pH-Wert des Schmiermittels in dem Bereich von 7 bis 13 liegt.

- Auf diesen Erkenntnissen beruht die vorliegende Erfindung. Das erfindungsgemäße Wälzlager weist äußere und innere Laufringe und Wälzkörper auf, die drehbar zwischen den äußeren und inneren Laufringen gelagert sind, wobei
- 5 ein Schmiermittel in dem ringförmigen Zwischenraum, der von den Wälzkörpern und den Laufringen gebildet wird, eingeschlossen ist, und es ist erstens dadurch gekennzeichnet, daß der Wasserstoffionenexponenten-pH-Wert des Schmiermittels in dem Bereich von 7 bis 13 liegt.
- 10 Es ist bekannt, daß ein organisches Metallsalz in einem Schmiermittel einen chemischen Reaktionsfilm auf der Stahl-Oberfläche eines Lagermaterials bildet, der den Metall-Metall-Kontakt verhindert und den Reibungskoeffizienten herabsetzt, so daß Verbesserungen in bezug auf die Belastungsbeständigkeit, die Festfreßbeständigkeit und die Abriebsbeständigkeit erzielt werden.
- 15 Es sei darauf hingewiesen, daß diese Funktion eines organischen Metallsalzes intensiv weiter untersucht wurde und als Ergebnis wurde gefunden, daß ein frühes Ausbrechen (Abblättern) eines Lagers verhindert werden kann durch Einstellung des Wasserstoffionenexponenten-pH-Wertes eines Schmiermittels auf den Wert 5 oder höher, wenn das Schmiermittel ein organisches
- 20 Metallsalz enthält. Es hat sich auch gezeigt, daß der gleiche Effekt erzielt werden kann, wenn eine aschefreie Dialkyldithiocarbamidsäure (ADTC) dem Schmiermittel anstelle des organischen Metallsalzes zugesetzt wird.
- 25 Das erfindungsgemäße Wälzlager ist somit zweitens dadurch gekennzeichnet, daß das Schmiermittel ein organisches Metallsalz oder ADTC enthält und daß sein Wasserstoffionenexponenten-pH-Wert auf einen Bereich von 5 bis 13 eingestellt ist.
- 30 Zusätzlich zu dem obengenannten Verfahren, das auf der Kontrolle der Kathoden-Reaktion beruht, wird es auch als wirksam angesehen, zur Verhinderung des Fortschreitens der Korrosion an der Lager-Kontaktstelle, die kleinen Risse

30 Das erfindungsgemäße Wälzlager ist daher viertens dadurch gekennzeichnet, daß das Schmiermittel als Verdickungsmittel eine Diharnstoff-Verbindung, die

ein aromatisches Amin enthält, oder eine Mischung von zwei oder mehr Arten der Diharnstoff-Verbindung enthält und einen Wasserstoffionenexponenten-pH-Wert aufweist, der auf den Bereich von 5 bis 13 eingestellt ist.

- 5 Außerdem kann das Ziel der vorliegenden Erfindung erreicht werden nicht nur durch ein Wälzlager, das eines der vorstehend angegebenen ersten bis vierten Charakteristika aufweist, sondern auch durch ein solches, das eine geeignete Kombination der ersten bis vierten Charakteristika aufweist.

10 Kurze Beschreibung der Zeichnungen

Die Fig. 1 stellt ein charakteristisches Diagramm dar, das die Beziehung zwischen der zugegebenen TeDTC-Menge und der Abblätterungs-Lebensdauer in dem zweiten Beispiel zeigt.

15

Die Fig. 2 stellt ein charakteristisches Diagramm dar, das die Beziehung zwischen dem Wasserstoffionenexponenten-pH-Wert und der Abblätterungszeit in dem zweiten Beispiel zeigt.

20

Die Fig. 3 stellt ein charakteristisches Diagramm dar, das die Beziehung zwischen der zugegebenen Menge an Diharnstoff-Verbindung und dem aromatischen Ring-Molverhältnis Z in dem vierten Beispiel zeigt.

Beste Art der Durchführung der Erfindung

25

Die Ausführungsformen der praktischen Durchführung der Erfindung werden nachstehend näher erläutert.

Erste Ausführungsform

30

Ein Wälzlager wird im allgemeinen verwendet zusammen mit einem Schmiermittel, das in dem ringförmigen Raum zwischen den Wälzelementen und den

- Lauftringen eingeschlossen ist. Obgleich es bekannt ist, wie oben angegeben, daß der Zustand des Wasser enthaltenden Schmiermittels eine Herabsetzung der Wälz-Ermüdungsbeständigkeit des Lagermaterials verursacht, gibt es bisher keine anerkannte Theorie bezüglich dieses Phänomens. Das heißt, der
- 5 Mechanismus, der zur Verminderung der Wälz-Ermüdungsbeständigkeit durch Eindringen von Wasser in ein Schmiermittel beiträgt, bleibt unbekannt (vgl. E. Ioannides und B. Jacobson in "Ball Bearing Journal Special", 1989, S. 22-27, "Dirty lubricants-reduced bearing life" (1989)).

- 10 Zuerst hat sich der Anmelder daran gemacht, den fraglichen Mechanismus theoretisch aufzuklären.

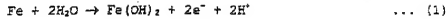
- Dort, wo Wasser in ein Schmiermittel eindringt, kann selbst eine Spurenmenge Wasser die Bildung eines Ölfilms erschweren und die Wälzkörper und Laufringe unterliegen einem Metall-Metall-Kontakt zwischen der Wälzoberfläche und der Laufbahn-Oberfläche. Die Oberflächen der Wälzkörper und Laufringe sind nicht homogen und es werden nicht-metallische Einschlüsse wie Oxide und Sulfide unvermeidlich auf der Wälzoberfläche oder der Laufbahn-Oberfläche gebildet. Wenn das Schmiermittel Wasser enthält, dringt das Wasser in
- 20 den Grenzbereich zwischen den nicht-metallischen Einschlüssen und der Metallmatrix ein, die hauptsächlich Eisen enthält und bildet Lokalisierungs-Zellen unter Entwicklung einer lokalen Korrosion. Da in der Nähe der oben genannten Grenzfläche stets eine Wälzkörper/Laufring-Kontaktfläche vorhanden ist, wirkt notwendigerweise eine Zugbeanspruchung auf die Grenzfläche zwischen dem nicht-metallischen Einschuß, der auf der Oberfläche der Laufbahnen oder der Wälzoberfläche vorhanden ist, und der Metallmatrix
- 25 ein. Unter der Einwirkung einer solchen Zugbeanspruchung bildet sich ein kleiner Riß (Spalt) in der Grenzfläche zwischen dem nicht-metallischen Einschuß und der Metallmatrix. Wenn Wasser in dem Schmiermittel vorhanden
- 30 ist, tritt das Wasser, wie geringfügig der Wassergehalt auch sei, bevorzugt in den kleinen Riß ein durch Kapillarwirkung, weil seine Viskosität niedriger ist als diejenige des Schmiermittels. Dies verursacht das Auftreten einer Korro-

- sionsreaktion in diesem kleinen Riß. Darüber hinaus wird dort, wo eine Rotationswelle in den inneren Lauftring mit einem Preßpassung (Interferenzsitz) eingesetzt ist, stets eine Zugbeanspruchung auf die Laufbahn ausgeübt, so daß auf die Grenzfläche zwischen dem nicht-metallischen Einschluß und der Metallmatrix eine höhere Zugspannung einwirkt. In diesem Fall entstehen unter der Einwirkung einer höheren Zugspannung Risse (Spalten).

- In einem Wälzlager, das in elektrischen Teilen und Zubehör-Teilen eines Automobilmotors verwendet wird, beispielsweise in einer Drehstrom-Lichtmaschine, werden Vibrationen eines Treibriemens direkt auf das Lager übertragen und das Lager-Gehäuse weist eine geringe dynamische Elastizität (Steifigkeit) auf. Deshalb tritt häufig zwischen der Laufbahn-Oberfläche der Laufringe und der Wälzoberfläche der Wälzkörper trotz der hohen Rotationsgeschwindigkeit ein Metall-Metall-Kontakt auf. Daraus folgt, daß die Abdichtung zwischen dem nicht-metallischen Einschluß und der Metallmatrix auf der Laufbahn-Oberfläche und der Wälzoberfläche abnimmt unter Bildung von kleinen Rissen (Spalten) in ihrer Grenzfläche. Der Wassergehalt in dem Schmiermittel hat die Neigung, in diese kleinen Risse einzudringen unter Erzeugung einer Korrosions-Reaktion. Eine Korrosion dieser Art entwickelt sich insbesondere auf der Laufbahn-Oberfläche des äußeren Lauftrings. Das Schmiermittel weist in der Regel einen gewissen Wassergehalt auf, der auf die Absorption der Feuchtigkeit aus der Luft zurückzuführen ist. Der ursprünglich in dem Schmiermittel enthaltene Wassergehalt kann die Korrosions-Reaktion auch dann induzieren, wenn kein Wasser von außen eindringt.

- Das Korrosions-Reaktionsprodukt verstopft die Eingänge in die Risse, so daß kaum Sauerstoff von der Oberfläche den Rissen zugeführt wird. Dann wirkt die Metallmatrix im tiefsten Teil der Risse als Anode, während die Carbide und die Metallmatrix der übrigen Fläche außer der tiefsten Fläche als Kathode wirken, wodurch Korrosions-Reaktionen hervorgerufen werden, die eine Wasserstoffentwicklung mit sich bringen, wie durch die folgenden Reaktionsgleichungen (1) bis (4) dargestellt:

Anodenreaktion:



5 Kathodenreaktion:



10

worin H (ads) für ein an der Oberfläche eines Lagermaterials adsorbiertes Wasserstoffatom steht und H (abs) für ein im Innern des Lagermaterials adsorbiertes Wasserstoffatom steht.

- 15 Auf der Anodenseite reagiert Fe mit Wasser unter Ausbildung einer Oxidation, wodurch ein Elektron freigesetzt wird, wie es in der chemischen Reaktionsgleichung (1) dargestellt ist. Auf der Kathodenseite wird Wasserstoff an der Oberfläche des Lagermaterials adsorbiert, wie durch die chemische Gleichung (2) dargestellt, wegen der Sauerstoff-Verarmung im Innern der kleinen Risse.
- 20 Dann diffundiert ein Teil des adsorbierten Wasserstoffs in das Innere des Lagermaterials und wird absorbiert, wie durch die chemische Reaktionsgleichung (3) dargestellt. Der Rest des an der Oberfläche des Lagermaterials adsorbierten Wasserstoffs sammelt sich unter Bildung von Wasserstoff-Molekülen (Gas), die nach außen freigesetzt werden. Auf den Carbiden als Kathode läuft hauptsächlich die durch die Gleichung (4) dargestellte chemische Reaktion ab, während der Ablauf der Reaktion gemäß der Gleichung (3) praktisch vernachlässigbar ist. Auf der Metallmatrix, die als Kathode wirkt, laufen jedoch beide Reaktionen gemäß den Gleichungen (3) und (4) ab.
- 25
- 30 Daher wird im Falle des Eindringens von Wasser in die Risse (Spalte) während des Laufens eines Lagers, unabhängig davon, wie geringfügig der Wasserergehalt ist, Wasserstoff von dem Lagermaterial absorbiert. Das Lagermate-

rial unterliegt auf diese Weise einer Wasserstoffversprödung und seine Wälz-Ermüdungsbeständigkeit nimmt ab, wodurch ein Abblättern (Ausbrechen) und eine Herabsetzung der Lager-Lebensdauer L verursacht werden.

- 5 Von diesem Standpunkt aus betrachtet ist es erforderlich, die Wasserstoff-Absorption im Innern des Lagermaterials zu kontrollieren, um dadurch die Wasserstoffversprödung zu vermeiden. Zu diesem Zweck ist es wichtig, die Kathoden-Reaktion der chemischen Reaktionsgleichung (2) unter Berücksichtigung des vorstehend beschriebenen Korrosions-Reaktionsmechanismus zu
- 10 kontrollieren. Zur Kontrolle der Kathoden-Reaktion gemäß der chemischen Reaktionsgleichung (2) ist es erforderlich, die Wasserstoffionen-Konzentration des Schmiermittels herabzusetzen. Das heißt mit anderen Worten, die Reaktions-Geschwindigkeit der chemischen Reaktionsgleichung (2) kann herabgesetzt werden durch Erhöhung des Wasserstoffionenexponenten-pH-Wertes
- 15 des Schmiermittels. Zu diesem Zweck sollte der Wasserstoffionenexponenten-pH-Wert auf einen Bereich von 7 bis 13 beschränkt werden.

- Der Wasserstoffionenexponenten-pH-Wert des Schmiermittels und die Zusammensetzung des Schmiermittels (Grundöle, Verdickungsmittel und pH-Einstellungsmittel) gemäß dieser Ausführungsform werden nachstehend beschrieben.

Wasserstoffionenexponenten-pH-Wert des Schmiermittels und Zusammensetzung des Schmiermittels

25

(1) Wasserstoffionenexponenten-pH-Wert

- Der Wassergehalt weist häufig eine Acidität auf, wobei er einen Wasserstoffionenexponenten von 7 oder weniger aufweist als Folge der Auflösung von Kohlendioxid, das in einer Spurenmenge in der Atmosphäre vorhanden ist.
- 30 Der Wasserstoffionenexponenten-pH-Wert eines Schmiermittels kann durch Zugabe einer alkalischen Substanz als pH-Einstellungsmittel erhöht werden. Um

- die Reaktions-Geschwindigkeit der chemischen Reaktionsgleichung (2) herabzusetzen, um die Wasserstoff-Absorption in dem Laufring-Material ausreichend zu unterdrücken, um dadurch die Lager-Lebensdauer L zu verlängern, ist es erforderlich, den Wasserstoffionenexponenten-pH-Wert auf 7 oder höher einzustellen. Wenn andererseits der Wasserstoffionenexponenten-pH-Wert 13 übersteigt, entwickelt sich eine kaustische Korrosion, die zu einem Verschleiß der Laufbahn-Oberfläche und der Wälzoberfläche führt und während des Laufs des Lagers werden allmählich Vibrationen bemerkbar. Daher ist der Wasserstoffionenexponenten-pH-Wert des Schmiermittels bei dieser Ausführungsform auf den Bereich von 7 bis 13 beschränkt.

(2) Grundöl

- Die Grundöle, die zum Schmieren dienen, unterliegen keinen speziellen Beschränkungen. Es können beliebige Öle verwendet werden, wie sie üblicherweise als Grundöl von Schmierölen eingesetzt werden. Es ist zweckmäßig, Grundöle mit einer dynamischen Viskosität von 40 bis 400 mm^2/s , vorzugsweise von 60 bis 250 mm^2/s bei 40°C zu verwenden, um Abnormitäten beim Tieftemperatur-Start zu vermeiden, die im Falle eines Mangels an Tieftemperatur-Fließfähigkeit auftreten können, oder um einen noch stärkeren Ölfilm zu bilden zur Verbesserung der Beständigkeit gegen Festfressen.

Zu verwendbaren Grundölen gehören mineralische Schmieröle, synthetische Schmieröle und natürliche Schmieröle.

- Zu den mineralischen Schmierölen gehören solche, wie sie durch eine geeignete Kombination von Reinigungsverfahren, wie Vakuumdestillation, Lösungsmitteldeasphaltierung, Lösungsmittelextraktion, Hydrogenolyse, Lösungsmittelentwachsung, Schwefelsäurebehandlung, Tonbehandlung, Hydrotaraffinierung und dgl. erhalten werden.

Zu den synthetischen Schmierölen gehören Kohlenwasserstofföle, aromatische Öle, Esteröle und Etheröle.

- 5 Zu den Kohlenwasserstoffölen gehören n-Paraffine, Isoparaffine und Poly- α -olefine (PAO), z.B. Polybuten, Polyisobutylene, 1-Decen-Oligomere, 1-Decen und Ethylen-Oligomere und ihre Hydrierungs-Produkte.

- 10 Zu den aromatischen Ölen gehören Alkylbenzole wie Monoalkylbenzole und Dialkylbenzole und Alkyl-naphthalene wie Monoalkyl-naphthalene, Dialkyl-naphthalene und Polyalkyl-naphthalene.

- 15 Zu den Esterölen gehören Diesteröle, wie Dibutylsebacat, Di-2-ethylhexylsebacat, Dioctyladipat, Diisodecyladipat, Ditridecyladipat, Ditridecylglutarat und Methylacetylricinoleat; aromatische Esteröle, wie Trioctyltrimellithat, Tridecyltrimellithat und Tetraoctylpyromellithat; Polyolesteröle, wie Trimethylolpropan-caprylat, Trimethylolpropan-pelargonat, Pentaerythrit-2-ethylhexanoat und Pentaerythrit-pelargonat; und komplexe Esteröle, bei denen es sich um Oligoester zwischen Polyhydroxyalkoholen und gemischten dibasischen-monobasischen Fettsäuren handelt.

20

- Zu den Etherölen gehören Polyglycole, wie Polyethylenglycol, Polypropylenglycol, Polyethylenglycolmonoether und Polypropylenglycolmonoether; und Phenyletheröle, wie Monoalkyltriphenylether, Alkyldiphenylether, Dialkyldiphenylether (DAPE), Pentaphenylether, Tetraphenylether, Monoalkyltetraphenylether und Dialkyltetraphenylether.
- 25

Verwendbar sind auch andere synthetische Schmieröle, wie Tricresylphosphat, Siliconöle und Perfluoralkylether.

- 30 Die oben aufgezählten Schmieröle können einzeln als Basisöl verwendet werden oder es kann auch eine Mischung als Basisöl verwendet werden, die her-

gestellt wird durch Mischen von zwei oder mehr dieser Schmieröle, so daß sie die gewünschte dynamische Viskosität haben.

(3) Verdickungsmittel

5

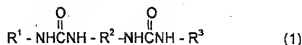
Dem Schmieröl wird ein Verdickungsmittel (Eindickungsmittel) zugesetzt, um das Schmieröl in einem halbfesten Zustand zu halten und die Eigenschaften des Öls (Viskosität, Elastizität, Plastizität und dgl.) zu verbessern. Das Verdickungsmittel besteht aus Molekülen oder Kristallen, die in Kettenform zu Fasern miteinander verbunden sind, die in dem Grundöl dispergiert sind unter Bildung einer Gelstruktur.

10

Deshalb unterliegt das Verdickungsmittel keinen speziellen Beschränkungen, so lange es die Fähigkeit hat, das Grundöl in der Gelstruktur zu halten. Es ist möglich, ein Verdickungsmittel zu verwenden, das in geeigneter Weise ausgewählt wird beispielsweise aus Metallseifen, die Li, Na und dgl. enthalten, komplexen Metallseifen, die Li, Na, Ba, Ca und dgl. enthalten, und Harnstoff-Verbindungen wie Diharnstoff-Verbindungen und Polyharnstoff-Verbindungen.

15

- 20 Vom Standpunkt der Erzielung einer verbesserten Wärmebeständigkeit des Schmiermittels aus betrachtet ist es bevorzugt, Diharnstoff-Verbindungen zu verwenden, die eine feste Gelstruktur bilden können. Die Diharnstoff-Verbindungen sind Verbindungen, die erhalten werden durch Umsetzung eines Diisocyanats mit einem Monoamin unter vorgegebenen Bedingungen,
- 25 dargestellt durch die folgende Formel (1):



worin bedeuten:

- 30 R¹ und R³ jeweils einen Aminrest, aufgebaut beispielsweise aus einer Cyclohexylgruppe, einer C_n-Alkylcyclohexylgruppe (n=7 bis 12) oder einer geradketigen C_n-Alkylgruppe (n=8 bis 20); und

R^2 einen Isocyanat-Rest, aufgebaut aus einer einen divalenten aromatischen Ring enthaltenden C_n -Kohlenwasserstoffgruppe ($n=6$ bis 15).

(4) pH-Einstellungsmittel

5

Es wird ein pH-Einstellungsmittel zugegeben, um den Wasserstoffionenexponenten-pH-Wert des Schmiermittels auf einen Bereich von 7 bis 13 einzustellen. Wie vorstehend angegeben, wird das Schmiermittel häufig sauer, so daß es einen Wasserstoffionenexponenten-pH-Wert von 7 oder darunter aufweist,

10

weil der Wassergehalt darin gelöstes Kohlendioxid enthält, das in einer Spurenmenge in der Atmosphäre enthalten ist. Es ist daher erforderlich, eine alkalische Substanz als pH-Einstellungsmittel zuzugeben, um den Wasserstoffionenexponenten-pH-Wert auf 7 bis 13 einzustellen. Es kann mindestens eine alkalische Substanz verwendet werden, die ausgewählt wird aus Aminverbindungen, organischen Metallsalzen, organischen Säure-Metallsalzen und alkalischen anorganischen Verbindungen.

15

Bei der Amin-Verbindung kann es sich um eines der primären bis tertiären Amine der nachstehend angegebenen jeweiligen Formeln (2) bis (4):

20



25



worin R^4 , R^5 und R^6 , die gleich oder verschieden sein können, jeweils in geeigneter Weise ausgewählt werden aus einer aliphatischen Kohlenwasserstoffgruppe, einer alicyclischen Kohlenwasserstoffgruppe und einer aromatischen Kohlenwasserstoffgruppe, die jeweils C_n Kohlenstoffatome ($n = 1$ bis 24) enthalten, und ein Derivat davon handeln.

30

- Die aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe umfaßt eine Methylgruppe, eine Ethylgruppe, eine Propylgruppe, eine Butylgruppe, eine Pentylgruppe, eine Hexylgruppe, eine Octylgruppe, eine Dodecylgruppe, eine Tetradodecylgruppe, eine Octadecylgruppe und eine Eicosylgruppe. Die alicyclische Kohlenwasserstoffgruppe umfaßt in der Regel eine Cyclohexylgruppe.

- Die aromatische Kohlenwasserstoffgruppe umfaßt eine Phenylgruppe, eine Methylphenylgruppe und eine Ethylphenylgruppe.

- Die Derivate dieser Gruppen umfassen eine Polyoxyalkylengruppe, eine Polyoxyethylengruppe und eine Polyoxyethylengruppe.

- Die organischen Metallsalze oder organischen Säure-Metallsalze, die verwendet werden können, umfassen solche, die bestehen aus einer C_n -Kohlenwasserstoffkette (mit $n=6$ bis 24), die eine Alkylgruppe aufbaut, und einem metallischen Element, bei dem es sich um ein Metallsalz handelt, das ausgewählt wird aus Alkalimetallen (Na, K, Li und dgl.), Erdalkalimetallen (Mg, Ca, Ba und dgl.), Al, Zn und dgl. und Mischungen von zwei oder mehr derselben.

- Die alkalischen anorganischen Verbindungen, die verwendet werden können, umfassen Metallhydroxide, wie Natriumhydroxid ($NaOH$), Kaliumhydroxid (KOH) und Aluminiumhydroxid ($Al(OH)_3$); Metallcarbonate, wie Natriumcarbonat (Na_2CO_3), Kaliumcarbonat (K_2CO_3), Lithiumcarbonat (Li_2CO_3) und Natriumhydrogencarbonat ($NaHCO_3$); Metallborate, wie Natriumborat (Na_3BO_3) und Lithiumborat (Li_3BO_3); und Metallsilicate, wie Natriumsilicat (Na_4SiO_4) und Kaliumsilicat (K_4SiO_4).

(5) Weitere (andere) Zusätze

- Es ist eine bevorzugte Praxis, gewünschtenfalls dem Schmiermittel verschiedene Additive (Zusätze) zuzugeben, beispielsweise Gelierungsmittel, Antioxi-

dantien, Extremdruckmittel, Schmierfähigkeitsverbesserungsmittel, Rostinhibitoren, Metall inaktivierende Agentien, Viskositätsindex-Verbesserungsmittel und dgl., um die Schmiermittel-Eigenschaften weiter zu verbessern.

- 5 Zu den Gelierungsmitteln gehören Metallseifen, Benton und Silicagel. Zu den Antioxidantien gehören Aminverbindungen, Phenolverbindungen, Schwefelverbindungen und Zinkthiophosphat. Zu den Extremdruckmitteln gehören Chlorverbindungen, Schwefelverbindungen, Phosphorverbindungen, Zinkdithiophosphat und Organomolybdänverbindungen. Zu den Ölverbesserungsmitteln gehören Fettsäuren und tierische und pflanzliche Öle. Zu den Rostinhibitoren gehören Petrosulfonat, Dinonylnaphthalinsulfonat und Sorbitanester. Zu den Metallinaktivierungsmitteln gehören Benzotriazol und Natriumnitrit. Zu den Viskositätsindex-Verbesserungsmitteln gehören Polymethacrylate, Polyisobutylen und Polystyrol.

15

Diese Additive (Zusätze) können entweder einzeln oder in Form einer Kombination von zwei oder mehr derselben verwendet werden. Die Additive (Zusätze) werden zugegeben zur Erzielung eines Additiv-Gehalts von nicht mehr als 20 Gew.-% in dem Schmiermittel, ohne daß die Erfindung darauf be-

20

schränkt ist.

Die Erfinder haben dann die Abblätterungs- bzw. Ausbrech-Eigenschaften verschiedener Lagerkontakt für den Fall untersucht, daß Wasser in das Schmiermittel eingesickert war.

25

- Wie oben angegeben, wird dann, wenn Wasser in das Schmiermittel eindringt, die Zeit, die erforderlich ist, bis ein Wälzlager bricht (abblättert bzw. ausbricht), nämlich die Lager-Lebensdauer L, verkürzt. Im allgemeinen ist es der feststehende Laufring, bei dem meistens eine Abblätterung (Rißbildung) an den Lagerstellen auftritt und die Häufigkeit der Abblätterung nimmt ab in der Reihenfolge vom rotierenden Laufring zu den Wälzkörpern. Die geringere Häufigkeit der Abblätterung an den Wälzkörpern als die Häufigkeit der Abblätterung an

30

den Laufringen ist auf eine geringere Wasserstoffabsorption durch die Wälzkörper als durch die Laufringe zurückzuführen. Die folgenden Gründe können dazu beitragen.

- 5 (1) In einem Wälzlager ist die Rotationsgeschwindigkeit der Wälzkörper im allgemeinen weit höher als diejenige der Laufringe. Deshalb wird selbst dann, wenn kleine Risse (Spalte) auf der Wälzoberfläche der Wälzkörper gebildet werden, das in die Risse (Spalte) eintretende Wasser durch die Zentrifugalkraft ausgestoßen. Als Folge davon wird die Ausbreitung der Korrosions-
- 10 Reaktion unterdrückt und die Menge des Wasserstoffs, der absorbiert wird und tief in das Innere des Materials eindringt, wird vermindert.
- (2) Der Bearbeitungsgrad eines gegossenen Materials (einer Bramme, eines Blockes (Knüppels), eines Barrens und dgl.) zu Wälzkörpern ist höher als
- 15 derjenige zu Laufringen, so daß der auf der Wälzoberfläche der Wälzkörper vorhandene nicht-metallische Einschuß kleiner ist als derjenige, der auf der Laufbahn-Oberfläche der Laufringe vorhanden ist. In den Wälzkörpern ist deshalb die Grenzfläche zwischen dem nicht-metallischen Einschuß und der Metallmatrix kleiner und flacher. Als Folge davon wird das Fortschreiten der Korrosions-Reaktion vom Wasserstoff-Entwicklungs-Typ unterdrückt und die
- 20 Wasserstoff-Absorption im Innern des Materials wird vermindert.

- Was die Laufringe angeht, könnte der folgende Grund Ursache sein für die geringere Häufigkeit des Abblätterns an dem rotierenden Laufring als an dem
- 25 feststehenden Laufring. Wenn Wasser in die kleinen Risse (Spalte) eindringt, die auf der Oberfläche des rotierenden Laufrings entstehen, wird es im allgemeinen ausgestoßen, wodurch die Wasserstoff-Absorption vermindert wird im Vergleich zu dem feststehenden Laufring. Die Häufigkeit des Abblätterns scheint somit vermindert zu sein. Wenn jedoch der innere Laufring und die
 - 30 Rotationswelle in einem Interferenzsitz (Preßpassung) vorliegen, wird eine Zugbeanspruchung stets auf die Laufbahn des rotierenden Laufringes ausgeübt. In diesem Fall wird die Spannungs-Korrosion beschleunigt, obgleich der innere

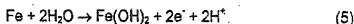
- Lauftring ein rotierender Lauftring ist, und die durch die vorstehend angegebene Reaktionsgleichung (2) dargestellte chemische Reaktion läuft in dem Sinne ab, daß die Wasserstoff-Absorption des rotierenden Lauftringes zunimmt, was zu einer erhöhten Häufigkeit des Abblätterns führt. Insbesondere dann, wenn die
- 5 Interferenz $7/10000$ des rotierenden Wellen-Durchmessers übersteigt oder wenn ein Lager mit einer konischen Durchbohrung mit einem Interferenz-Sitz (Preßpassung) verwendet wird, ist das Auftreten eines Abblätterns am rotierenden Lauftring ebenso häufig oder häufiger als an dem feststehenden Lauftring. In den Fällen, in denen der innere Lauftring ein feststehender
- 10 Lauftring ist und der innere Lauftring und eine rotierende Welle mit einem Interferenz-Sitz (Preßpassung) aneinander befestigt sind, ist es überflüssig darauf hinzuweisen, daß die Wasserstoff-Absorption ansteigt im Vergleich zu den Fällen eines Sitzes mit Spielraum (Spielpassung).
- 15 Was den Metall-Metall-Kontakt zwischen der Wälzoberfläche der Wälzkörper und der Laufbahn-Oberfläche der Laufringe angeht, so bewirkt er einen Übergang von einer lokalen Korrosion zu einer Kontakt-Korrosion, wobei die Metallmatrix im Innern des Risses (Spaltes), der an der Metallmatrix/Nichtmetall-Verbindungs-Grenzfläche entsteht, als Anode wirkt und die Metallmatrix auf
- 20 der Wälzoberfläche der Wälzkörper als Kathode wirkt.
- Die auf der Wälzoberfläche der Wälzkörper vorhandene Metallmatrix (nachstehend als Wälzoberflächen-Metallmatrix bezeichnet) wird elektrochemisch edler gemacht als die auf der Laufbahn-Oberfläche der Laufringe vorlie-
- 25 gende Metallmatrix (nachstehend als Lauftring-Metallmatrix bezeichnet), wodurch die Metallmatrix-Seite in dem Riß (Spalt) als Anode und die Metallmatrix auf der Wälzoberfläche als Kathode dient. Auf diese Weise läuft die Anodenreaktion auf der Metallmatrix-Seite an der Grenzfläche ab, während die Kathoden-Reaktion auf der Wälzoberflächen-Metallmatrix abläuft. Da die Wälzoberfläche mit dem Sauerstoff aus der Umgebung leicht versorgt werden kann, wird die Korrosions-Reaktion zu einer Sauerstoff verbrauchenden Korrosions-Reaktion, dargestellt durch die nachstehend angegebenen chemischen Reaktions-
- 30

gleichungen (5) und (6). Die Wasserstoff-Absorption im Innern der Laufringe wird auf diese Weise kontrolliert und es kann eine Verminderung der Lager-Lebensdauer als Folge einer Wasserstoff-Versprödung vermieden werden.

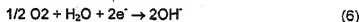
- 5 Auch in diesem Fall wirken die Carbide in dem Riß noch als Kathode, die Reaktion der chemischen Reaktionsgleichung (3), die eine Wasserstoff-Versprödung bewirkt, läuft jedoch auf den Carbiden kaum ab. Es ist vielmehr die Reaktion der chemischen Reaktionsgleichung (4), die hauptsächlich auf den Carbiden abläuft. Deshalb tritt keine Wasserstoff-Absorption im Innern der Laufringe auf.

10

Anodenreaktion:



- 15 Kathodenreaktion:



- 20 Eine Metallmatrix, die elektrochemisch edel wird, kann mit geringen Kosten erhalten werden durch Erhöhung der Abschreck-Austenit-Konzentration in dem Lagermaterial, das einer vollständigen Härtung und Temperung (Vergütung) unterworfen worden ist. Es werden die folgenden Verfahren angewendet zur Erhöhung der Abschreck-Austenit-Konzentration.

- 25
- Verfahren zur Erhöhung der Abschreck(Rest)-Austenit-Konzentration

- (1) Einstellung der Temperatur, bei der Austenit mit der martensitischen Umwandlung beginnt (Ms-Punkt).

- 30 Der Ms-Punkt wird bestimmt durch die chemischen Komponenten des Werkstoffstahls, die Konzentration des Oberflächen-Kohlenstoffs oder -Stickstoffs, der durch Carburierung oder Carbonitrierung zugegeben wird, die metallurgi-

sche Struktur vor dem Härten, die Härtungstemperatur, die Härtungszeit und dgl. So ist beispielsweise die Rest-Austenit-Konzentration (Abschreck-Austenit-Konzentration) um so höher, je höher der Mn-Gehalt des Werkstoffstahls ist. Wenn der Werkstoffstahl vor der Härtung carburiert worden ist, ist die

- 5 Rest-Austenit-Konzentration (Abschreck-Austenit-Konzentration) um so höher, je stärker die Abschreck-Austenit-Konzentration erhöht worden ist. Je kleiner die Carbid-Teilchengröße ist oder je höher die Härtungs-Temperatur ist oder je länger die Retentionszeit der Härtung ist, um so höher ist die Rest-Austenit-(Abschreck-Austenit)-Konzentration.

10

(2) Einstellung der Abkühlungsgeschwindigkeit beim Härten

Je niedriger die Abkühlungsgeschwindigkeit beim Härten ist, um so höher ist die Rest-Austenit(Abschreck-Austenit)-Konzentration.

15

(3) Einstellung der Temper(Abschreckungs)-Bedingungen

Je niedriger die Temper(Abschreckungs)-Temperatur ist oder je kürzer die Erhitzungszeit beim Tempern (Abschrecken) ist, um so höher ist die Rest-Austenit-(Abschreckungs -Austenit)-Konzentration.

20

(4) Kontrolle der Bedingungen zur Durchführung der Tieftemperatur-Behandlung

- 25 Je höher die Temperatur der Tieftemperatur-Behandlung (der Abkühlung auf eine Temperatur unterhalb Raumtemperatur) ist oder je kürzer die Tieftemperatur-Behandlungsdauer ist, um so höher ist die Rest-Austenit(Abschreck-Austenit)-Konzentration. Wenn die Tieftemperatur-Behandlung nicht durchgeführt wird, führt dies zu einer höheren Rest-Austenit(Abschreck-Austenit)-
- 30 Konzentration.



(5) Nicht-Durchführung einer Kaltärtung, beispielsweise eines Kugelstrahlens (Stahlsandblasens)

- Wenn das Kugelstrahlen (Stahlsandblasen) nicht durchgeführt wird, ist die
5 Abschreck-Austenit-Konzentration höher als dann, wenn sie durchgeführt wird.

Es ist nicht nur technisch schwierig, sondern wirtschaftlich nachteilig, die Korrosionsreaktion zu kontrollieren durch Verwendung eines solchen hochlegierten Stahls wie rostfreier Stahl (SUS 440C) als Lagermaterial, wie weiter oben
10 angegeben. Es ist bevorzugt, einen niedriglegierten Stahl als Werkstoffstahl für Lager zu verwenden. So ist es beispielsweise zweckmäßig, einen niedrig legierten Stahl zu verwenden, der 0,10 bis 1,10 Gew.-% C, 0,75 Gew.-% oder weniger Si, 1,70 Gew.-% oder weniger Mn, 1,80 Gew.-% oder weniger Cr, 1,50 Gew.-% oder weniger Mo, 4,50 Gew.-% oder weniger Ni, 0,30 Gew.-% oder
15 weniger Cu, 0,050 Gew.-% oder weniger Al und als Rest Eisen und unvermeidliche Verunreinigungen (O, S, Ti und dgl.) enthält, als Werkstoffstahl für verschiedene Teile eines Lagers zu verwenden und die gewünschte Wärmebehandlung mit dem Werkstoffstahl durchzuführen zur Herstellung von Lagerteilen mit der gewünschten Oberflächenhärte.

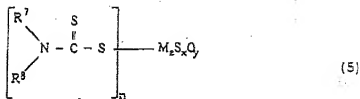
20

- Da die Korrosionsreaktion auf den Lauffringen bei den kleinen Rissen beginnt, die zwischen den nicht-metallischen Einschlüssen und der Metallmatrix entstehen, ist es auch bevorzugt, zur Korrosions-Verhinderung die Bildung von nicht-metallischen Einschlüssen zu unterdrücken. Zu diesem Zweck ist es erwünscht, daß der Sauerstoff-Gehalt, der Schwefel-Gehalt und der Titan-Gehalt, die zur Bildung von Oxiden, Sulfiden oder Titan-Verbindungen führen, welche die nicht-metallischen Einschlüsse aufbauen, auf 9 ppm oder weniger,
25 50 ppm oder weniger bzw. 40 ppm oder weniger herabgesetzt werden. Um einen zufriedenstellenden innigen Kontakt zwischen den nicht-metallischen
30 Einschlüssen und der Metallmatrix zu erzielen, um dadurch die Bildung von kleinen Rissen (Spalten) in dieser Grenzfläche zu vermeiden, ist es zweck-

- Ein organisches Metallsalz wird üblicherweise in Schmiermitteln als ein Additiv, beispielsweise ein Extremdruckmittel oder als Teil eines Antioxydationsmittels verwendet. Ein Schmiermittel, das ein organisches Metallsalz enthält, bildet einen chemischen Reaktionsfilm auf der Oberfläche eines Stahllager-
- 5 Materials. Das heißt, die Anwesenheit eines organischen Metallsalzes in dem Schmiermittel ergibt einen festen Reaktionsfilm, der aus dem organischen Metallsalz in den kleinen Rissen (Spalten) besteht, die zwischen den auf der Oberfläche des Lagermaterials vorhandenen nicht-metallischen Einschlüssen und der Metallmatrix entstehen. Dadurch wird ein Metall-Metall-Kontakt ver-
- 10 hindert und der Reibungskoeffizient wird vermindert, wodurch Verbesserungen in bezug auf die Belastungs-Beständigkeit, die Beständigkeit gegen Festfressen und die Abriebsbeständigkeit erzielt werden.

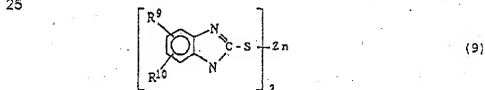
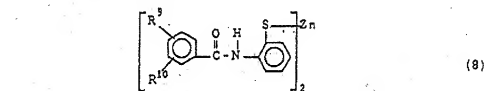
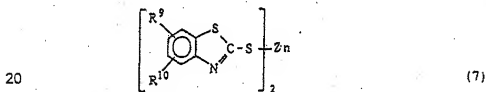
- Außerdem ist dann, wenn ein spezifisches organisches Metallsalz dem
- 15 Schmiermittel einverleibt wird und der vorstehend beschriebene feste Reaktionsfilm in den kleinen Rissen (Spalten) gebildet wird, bevor die Korrosionsreaktion vom Wasserstoff-Entwicklungs-Typ stattfindet, das Fortschreiten der Kathodenreaktion, dargestellt durch die chemische Reaktionsgleichung (2) eingeschränkt oder es wird verhindert, daß die an der Oberfläche des Lager-
- 20 materials adsorbierten Wasserstoffatome in das Innere des Lagermaterials diffundieren. Als Folge davon wird ein frühes Abblättern (Ausbrechen) des Lagermaterials vermieden, wodurch die Lager-Lebensdauer L verbessert wird.

- Zu organischen Metallsalzen, die eine solche Wirkung und einen solchen Effekt ergeben, gehören Dialkyldithiocabamidsäure(DTC)-Verbindungen, dargestellt durch die Formel (5) und Dialkyldithiophosphorsäure(DTP)-Ver-
- 25 bindungen, dargestellt durch die Formel (6):



- pe, eine Heptylgruppe, eine Pentadecylgruppe, eine Pentygruppe, eine Methylgruppe, eine t-Butylcyclohexylgruppe, eine t-Butylgruppe, eine 2-Hexenylgruppe, eine 2-Methylgruppe, eine Allylgruppe, eine Undecenylgruppe, eine Oleylgruppe, eine Decenylgruppe, eine Vinylgruppe, eine Butenylgruppe, eine Hexenylgruppe, eine Heptadecenylgruppe, eine Tolygruppe, eine Ethylphenylgruppe, eine Isopropylphenylgruppe, eine t-Butylphenylgruppe, eine sec-Pentylphenylgruppe, eine n-Hexylphenylgruppe, eine t-Octylphenylgruppe, eine Isononylphenylgruppe, eine n-Dodecylphenylgruppe, eine Phenylgruppe, eine Benzylgruppe, eine 1-Phenylethylgruppe, eine 2-Phenylethylgruppe, eine 3-Phenylpropylgruppe, eine 1,1-Dimethylbenzylgruppe, eine 2-Phenylisopropylgruppe, eine 3-Phenylhexylgruppe, eine Benzhydrylgruppe und eine Biphenylgruppe. Diese Gruppen können eine Ether-Brückenbindung enthalten.

- Außerdem sind Organozink-Verbindungen der Formeln (7) bis (9) auch als organisches Metallsalz verwendbar.



worin R^9 und R^{10} , die gleich oder verschieden sein können, jeweils eine C_n -Kohlenwasserstoffgruppe ($n=1$ bis 18) oder ein Wasserstoffatom darstellen.

(2) Zugegebene Menge des Reaktionsfilmbildungsmittels

- Während das organische Metallsalz oder die ADTC die Wirkung hat, einen Reaktionsfilm in den kleinen Spalten (Rissen) zu bilden zur Unterdrückung des Fortschreitens der vorstehend beschriebenen Korrosions-Reaktion, ist ein ausreichender Effekt nicht festzustellen, wenn sein Gehalt nicht $\geq 0,1$ Gew.-% ist. Die obere Grenze des Gehaltes braucht nicht definiert zu werden, die als Reaktionsfilmbildungsmittel verwendeten Verbindungen sind jedoch verhältnismäßig teuer und eine übermäßige Zugabe des Reaktionsfilmbildungsmittels kann die Reaktion mit dem Lagermaterial in abnormer Weise beschleunigen zur Induktion von Korrosion oder abnormem Verschleiß. Wenn man diese Aspekte berücksichtigt, ist der Gehalt an Reaktionsfilmbildungsmittel vorzugsweise beschränkt auf 10 Gew.-% oder weniger. Bei dieser speziellen Ausführungsform der Erfindung wird die zuzugebende Menge des Reaktionsfilmbildungsmittels auf 0,1 bis 10 Gew.-% festgesetzt. Ein besonders bevorzugter Bereich der Menge beträgt 0,1 bis 5 Gew.-%.

(3) Wasserstoffionenexponenten-pH-Wert

- Selbst wenn der Wasserstoffionenexponenten-pH-Wert in einem sauren Bereich von 7 oder darunter liegt, kann ein frühes Abblättern (Ausbrechen) des Lagermaterials verhindert werden durch Einarbeitung des Reaktionsfilmbildungsmittels, welches das organische Metallsalz oder die ADTC enthält, in das Schmiermittel. Die bloße Zugabe des Reaktionsfilmbildungsmittels reicht jedoch nicht aus. Das heißt, mit Wasser in dem Schmiermittel wird dort, wo ein frischer kleiner Riß (Spalt) durch die Zugspannung gebildet wird, angenommen, daß die vorstehend beschriebene Korrosionsreaktion vom Wasserstoff-Entwicklungs-Typ (chemische Reaktionsgleichungen (1) bis (4)) abläuft in der Nähe des Eingangs des Risses (Spalts) unmittelbar nach der Rißbildung. Eine solche Korrosionsreaktion schreitet fort in Konkurrenz zur Bildung von Korrosionsprodukten. Wenn die Wasserstoffionen-Konzentration des Schmiermittels hoch ist, d.h., wenn der Wasserstoffionenexponenten-pH-Wert niedrig ist, wird

- die Bildungsrate der Korrosionsprodukte hoch, so daß der Reaktionsfilm in dem Riß (Spalt) nicht ausreichend gebildet wird, was dazu führt, daß eine Wasserstoff-Absorption im Innern des Lagermaterials nicht ausreichend unterdrückt wird. Daher ist es erforderlich, die Wasserstoffionen-Konzentration
- 5 durch Zugabe eines alkalischen pH-Einstellungsmittels zu kontrollieren. Bei dieser speziellen Ausführungsform wird die untere Grenze des Wasserstoffionenexponenten-pH-Wertes zur Sicherstellung einer ausreichenden Lager-Zuverlässigkeit auf 5 festgesetzt.
- 10 Andererseits besteht selbst dort, wo ein Polyolesteröl verwendet wird, das die besten Schmier-Eigenschaften der synthetischen Grundöle aufweist, wenn Wasser in das Schmiermittel einsickert und der Wasserstoffionenexponenten-pH-Wert 13 übersteigt, die Möglichkeit, daß das Grundöl durch Hydrolyse abgebaut wird. Daher wird die Obergrenze des Wasserstoffionenexponenten-pH-
- 15 Wertes bei dieser Ausführungsform auf 13 festgesetzt, um diesen Nachteil zu vermeiden. Aus diesen Gründen liegt der Wasserstoffionenexponenten-pH-Wert bei der zweiten Ausführungsform in dem Bereich von 5 bis 13.

Dritte Ausführungsform

- 20 Bei der dritten Ausführungsform zur Durchführung der Erfindung werden Teilchen, die eine anorganische Verbindung mit einer durchschnittlichen Teilchengrößen von 2 µm oder kleiner umfassen, dem Schmiermittel in einer Menge von 0,001 bis 3 Gew.-% einverleibt, um die Ölfilmbildung zwischen der
- 25 Wälzoberfläche und der Laufbahn-Oberfläche zu verbessern, um dadurch die Tangentialkraft zwischen der Wälzoberfläche und der Laufbahn-Oberfläche zu verringern. Durch die Herabsetzung der Tangentialkraft wird die Bildung von kleinen Rissen (Spalten) unterdrückt, wodurch eine verbesserte Haltbarkeit des Wälzlagers erzielt wird.
- 30 Das Fortschreiten der Korrosion an den Lagerstellen kann wirksam nicht nur durch Unterdrückung des Fortschreitens der chemischen Reaktionsgleichung

(2) gemäß der ersten Ausführungsform, sondern auch durch Unterdrückung der Bildung Risse (Spalten) selbst zwischen nicht-metallischen Einschlüssen und der Metallmatrix auf der Laufing-Oberfläche verhindert werden.

- 5 Die Bildung von Rissen kann unterdrückt werden durch Herabsetzung der Tangentialkraft zwischen der Wälzoberfläche und der Laufbahn-Oberfläche und die Herabsetzung der Tangentialkraft kann erzielt werden durch Verbesserung der Ölfilm-Bildung zwischen der Wälzoberfläche und der Laufbahn-Oberfläche.

- 10 Dort, wo ein Ölfilm gebildet und in ausreichenden Maße zwischen der Wälzoberfläche und der Laufbahn-Oberfläche aufrechterhalten wird, wirkt er wie ein Puffer, der einen Dämpfungseffekt ergibt zur Verringerung der Resonanz-Vibrationsschwingungen und dgl. und der maximalen Belastung, die auf die Wälzkörper einwirkt, wie aus "NSK Technical Journal, Nr. 656, S. 1 (1993) (nachstehend als "Literaturstelle 7" bezeichnet) bekannt. Durch Verbesserung dieses Dämpfungseffekts des Schmiermittels wird die Tangentialkraft zwischen der Wälzoberfläche und der Laufbahn-Oberfläche verringert, wodurch die Bildung von kleinen Rissen unterdrückt wird.

- 20 Die Grundöle, die Verdickungsmittel und die pH-Einstellungsmittel des Schmiermittels sind die gleichen wie diejenigen, wie sie bei der ersten und der zweiten Ausführungsform verwendet worden sind. Nachstehend werden die Teilchen, die eine anorganische Verbindung umfassen, und der Wasserstoffionenexponenten-pH-Wert, welche die dritte Ausführungsform charakterisieren, erläutert.

- 25 (1) Zusammensetzung der eine anorganische Verbindung umfassenden Teilchen

30

Die Teilchen, die eine anorganische Verbindung umfassen, sind in dem Schmiermittel gleichförmig dispergiert. Selbst dort, wo auf den Ölfilm eine ho-

- he Scherspannung der Hochgeschwindigkeits-Rotation einwirkt oder er dünner wird als Folge der Rotation bei hoher Temperatur, dienen die in dem Ölfilm vorhandenen Teilchen dazu, den Ölfilm auf der Kontaktfläche zwischen der Wälzoberfläche und der Laufbahn-Oberfläche festzuhalten. Ein Metall-Metall-
- 5 Kontakt wird auf diese Weise vermieden, wodurch die Beständigkeit des Lagers gegen Festfressen verbessert wird.

Die eine anorganische Verbindung umfassenden Teilchen gelangen ins Innere eines faserförmigen Verdickungsmittels, um die Gelstruktur zu verstärken.

10

- Zu anorganischen Verbindungen, die verwendet werden können, gehören Metalloxide, wie SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , TiO_2 , PZT (erhältlich von der Firma Clevite, USA) und ZnO , Metallhydroxide, wie $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ und $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Metallcarbonate, wie MgCO_3 und CaCO_3 , und ihre Hydrate; Metallnitride, wie
- 15 Si_3N_4 , ZrN , CrN und TiAlN ; Metallcarbid, wie SiC , TiC und WC ; (synthetische) Tonminerale, wie Bentonit, Smectit und Glimmer; und Diamant. Außerdem können auch feste Schmiermittel, wie MoS_2 , Graphit, BN und WS_2 , verwendet werden.

- 20 Um eine verbesserte Affinität gegenüber dem Grundöl oder dem Verdickungsmittel zu erzielen, können anorganische Verbindungen, deren Oberfläche lyophil gemacht worden ist, bevorzugt verwendet werden. Unter den obengenannten anorganischen Verbindungen sind die Metalloxide und Tonminerale, die selbst eine Verdickungswirkung haben, besonders bevorzugt.

25

(2) Größe der Teilchen, welche eine anorganische Verbindung umfassen

- Da sie feiner sind als die Gelstruktur, die von einem Verdickungsmittel gebildet wird, können die Teilchen aus der anorganischen Verbindung ins Innere eines
- 30 faserförmigen Verdickungsmittels eindringen, um die Gelstruktur wie oben angegeben zu verstärken. Als Folge davon verstärken die Teilchen die Fähigkeit des Schmiermittels, einen Ölfilm zu bilden oder sie verbessern den Dämp-

fungseffekt des Schmiermittels, wodurch sie einen Beitrag zur Verbesserung der Lager-Lebensdauer L leisten. Deshalb ist die Teilchengröße vorzugsweise so gering, wie mit den Herstellungskosten vereinbar. Teilchen, deren durchschnittliche Größe $\leq 1 \mu\text{m}$ beträgt, würden eine zufriedenstellende Beständigkeit gegen Festfressen aufweisen. Wenn man die Beständigkeit gegen Festfressen in Betracht zieht, ist es erwünscht, daß die Teilchengröße kleiner ist als der Film aus dem Grundöl. Da der Film aus dem für Wälzlager verwendeten Grundöl in der Praxis $0,2 \mu\text{m}$ oder dünner ist, beträgt eine bevorzugte Teilchengröße $0,2 \mu\text{m}$ oder kleiner.

10

Wenn die durchschnittliche Teilchengröße mehr als $2 \mu\text{m}$ beträgt, wirken diese Teilchen als Fremdmaterial, die zu einer beschleunigten Abnutzung der Wälzoberfläche oder der Laubahn-Oberfläche beitragen, so daß sie eine frühe Beschädigung des Lagers hervorrufen oder akustische Eigenschaften des Lagers beeinträchtigen. Daher ist bei dieser Ausführungsform der Erfindung die Größe der Teilchen aus der anorganischen Verbindung beschränkt auf $2 \mu\text{m}$ oder kleiner, vorzugsweise $0,2 \mu\text{m}$ oder kleiner, ausgedrückt durch die durchschnittliche Teilchengröße.

15

20

Obgleich es bevorzugt ist, daß die Teilchen eine nahezu kugelförmige Gestalt haben, können auch polyedrische Teilchen, z.B. kubische Teilchen oder hexaedrische Teilchen oder nadelförmige Teilchen, problemlos verwendet werden, so lange ihre durchschnittliche Teilchengröße nicht mehr als $2 \mu\text{m}$ beträgt.

25

(3) Zuzugebende Menge an Teilchen, die eine anorganische Verbindung umfassen

30

Wie oben angegeben, trägt die Zugabe von Teilchen, die eine anorganische Verbindung umfassen, zu dem Schmiermittel zu einer Verbesserung der Lager-Haltbarkeit bei, der erwartete Effekt kann jedoch nicht in ausreichendem Maße erzielt werden, wenn die zugegebene Menge weniger als $0,001 \text{ Gew.}\%$

- 5 beträgt. Wenn andererseits die Menge 3 Gew.-% übersteigt, tragen die anorganischen Verbindungs-Teilchen zu einer Erhöhung des Verschleißes bei, wodurch die Beständigkeit gegen Festfressen in nachteiliger Weise beeinflusst wird. Daher ist die Menge der Teilchen, welche die anorganische Verbindung umfassen, auf 0,001 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,005 bis 3 Gew.-%, beschränkt.

(4) Wasserstoffionenexponenten-pH-Wert

- 10 Durch Zugabe von Teilchen, die eine anorganische Verbindung umfassen, mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 2 μm oder kleiner zu dem Schmiermittel wird die Ölfilmbildung verbessert, die wirksam ist in bezug auf die Verhinderung eines frühen Abblätterns (Ausbrechens) eines Lagermaterials, selbst wenn der Wasserstoffionenexponenten-pH-Wert in einem sauren
- 15 Bereich von 7 oder darunter liegt. Ähnlich wie bei der zweiten Ausführungsform ist jedoch die bloße Zugabe der Teilchen nicht ausreichend. Das heißt, wenn Wasser in dem Schmiermittel vorhanden ist, wird angenommen, daß dort, wo aufgrund der Zugbeanspruchung ein frischer kleiner Riß gebildet wird, die vorstehend beschriebene Korrosionsreaktion vom Wasserstoff-Entwicklungs-Typ (chemische Reaktionsgleichungen (1) bis (4)) abläuft in der Nähe des Eingangs des Risses unmittelbar nach der Rißbildung. Eine solche Korrosionsreaktion schreitet fort in Konkurrenz zur Bildung von Korrosionsprodukten. Wenn die Wasserstoffionen-Konzentration des Schmiermittels hoch ist, d.h. wenn der Wasserstoffionenexponenten-pH-Wert niedrig ist, wird die Bildungsrate der Korrosionsprodukte hoch, so daß ein starker Reaktionsfilm in dem Riß nicht in ausreichendem Maße gebildet wird, was dazu führt, daß die Wasserstoff-Absorption im Innern des Lagermaterials nicht in ausreichendem Maß unterdrückt wird. Es ist daher erforderlich, die Wasserstoffionen-Konzentration in entsprechender Weise wie bei der zweiten Ausführungsform zu kontrollieren. Bei dieser speziellen Ausführungsform wird der untere Grenzwert für den Wasserstoffionenexponenten-pH-Wert auf 5 festgelegt, um eine ausreichende Lager-Zuverlässigkeit zu gewährleisten.
- 20
- 25
- 30

- Wenn andererseits Wasser in das Schmiermittel eindringt unter Erhöhung des Wasserstoffionenexponenten-pH-Wertes auf über 13, besteht die Möglichkeit, daß das Grundöl durch Hydrolyse abgebaut wird, wie bei der zweiten Ausführungsform beschrieben. Daher wird der obere Grenzwert für den Wasserstoffionenexponenten-pH-Wert bei dieser Ausführungsform auf 13 festgelegt, um diesen Nachteil zu vermeiden. Aus diesen Gründen liegt der Wasserstoffionenexponenten-pH-Wert gemäß der dritten Ausführungsform in dem Bereich von 5 bis 13.

10

Vierte Ausführungsform

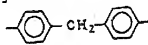
- Obgleich das bei der dritten Ausführungsform verwendete Verdickungsmittel keiner speziellen Beschränkung unterliegt, kann die Zugabe der anorganischen Verbindung zu dem Schmiermittel ersetzt werden durch die Verwendung einer Diharnstoffverbindung, die ein aromatisches Amin enthält (nachstehend als aromatische Diharnstoffverbindung bezeichnet), oder einer Mischung aus der aromatischen Diharnstoffverbindung und einer Diharnstoffverbindung, die kein aromatisches Amin enthält (nachstehend als nicht-aromatische Diharnstoffverbindung bezeichnet) als Verdickungsmittel bei der vierten Ausführungsform der Erfindung. Durch diese Ausführungsform kann die Ölfilmbildung verbessert werden unter Erzielung eines Wälzlagers mit der gewünschten Lager-Lebensdauer L.
- 25 Wie aus der in bezug auf die dritte Ausführungsform zitierten Literaturstelle 7 ersichtlich, ist es bekannt, daß ein Ölfilm, der in ausreichendem Maße zwischen der Wälzoberfläche und der Laufbahn-Oberfläche aufrechterhalten wird, einen Dämpfungseffekt aufweist der die Resonanz-Schwingungen und dgl. und die maximale Belastung, die auf die Wälzkörper einwirkt, herabsetzt. Außerdem variiert die Festigkeit der Gelstruktur in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des verwendeten Verdickungsmittels. Eine Verstärkung der Gelstruktur würde die Fähigkeit zur Bildung eines Ölfilms zwischen der Wälzober-

Alkylgruppe ($n=8$ bis 20), beispielsweise eine Cyclohexylgruppe, eine Methylcyclohexylgruppe, eine Dimethylcyclohexylgruppe, eine Ethylcyclohexylgruppe, eine Diethylcyclohexylgruppe, eine Propylcyclohexylgruppe, eine Isopropylcyclohexylgruppe, eine 1-Methyl-3-propylcyclohexylgruppe, eine Butylcyclohexylgruppe, eine Pentylcyclohexylgruppe, eine Pentylmethylcyclohexylgruppe, eine Hexylcyclohexylgruppe, eine Ethylgruppe, eine Butylgruppe oder eine Octylgruppe, wobei eine Methylcyclohexylgruppe oder eine Ethylcyclohexylgruppe bevorzugt ist;

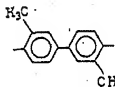
R^{15} einen Diisocyanat-Rest, bestehend aus einer divalenten, einen aromatischen Ring enthaltenden C_n -Kohlenwasserstoffgruppe ($n=6$ bis 15), beispielsweise Gruppen, wie sie durch die Formeln (15) bis (17) dargestellt werden:



(15)



(16)



(17)

Der aromatische Aminrest R^{14} und der nicht-aromatische Amin-Rest R^{16} stehen in einer solchen Beziehung zueinander, daß das aromatische Ring-Molverhältnis Z , definiert durch die nachstehend angegebene Gleichung (I), in dem Bereich von $0,5$ bis $0,95$ liegt:

$$Z = \frac{\text{Anzahl der Mole von } R^{14}}{\text{Anzahl der Mole von } R^{14} + \text{Anzahl der Mole von } R^{16}}$$

(I)

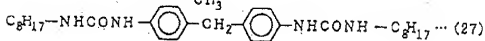
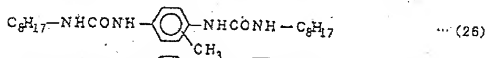
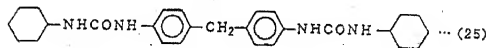
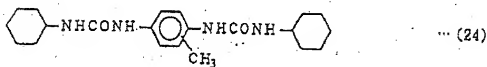
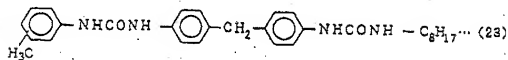
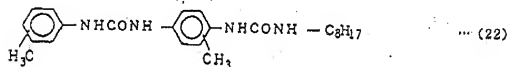
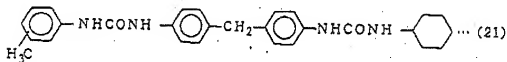
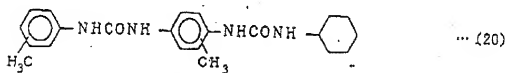
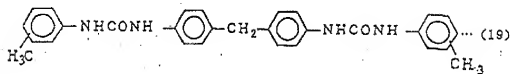
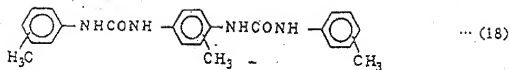
Wenn das aromatische Ring-Molverhältnis Z weniger als $0,5$ beträgt, besteht die Neigung, daß das Schmiermittel nach außen entweicht (leckt). Das heißt, die Leck-Sicherheit des Schmiermittels ist nicht gewährleistet. Wenn das aromatische Ring-Molverhältnis Z $0,95$ übersteigt, nimmt die Fließfähigkeit ab,

- wodurch die Beständigkeit gegen Festfressen vermindert wird. Daher wird bei dieser Ausführungsform das aromatische Ring-Molverhältnis Z auf einen Bereich von 0,5 bis 0,95 eingestellt und die Verbindungen der Formeln (12) bis (14) werden in geeigneter Weise miteinander gemischt zur Herstellung eines
- 5 Verdickungsmittels, welches dieses Verhältnis aufweist.

- Wenn der nicht-aromatische Aminrest R^{18} eine Alkylcyclohexylgruppe darstellt, beträgt das aromatische Ring-Molverhältnis Z vorzugsweise 0,65 bis 0,85.
- Wenn der nicht-aromatische Aminrest R^{18} eine geradkettige Alkylgruppe dar-
- 10 stellt, beträgt das aromatische Ring-Molverhältnis Z vorzugsweise 0,70 bis 0,95.

- Wenn der Verdickungsmittel-Gehalt in dem Schmiermittel weniger als 8 Gew.-% beträgt, ist das Gelbildungsvermögen unzureichend, um eine ausreichende
- 15 Härte zu erzielen, und das Austreten (Lecken) des Schmiermittels nimmt zu. Wenn der Gehalt 35 Gew.-% übersteigt, ist andererseits die Haltbarkeit (Lebensdauer) unter Hochtemperatur- und Hochgeschwindigkeits-Bedingungen deutlich beeinträchtigt. Bei dieser Ausführungsform ist daher der Verdickungsmittel-Gehalt in dem Schmiermittel auf einen Wert in dem Bereich
- 20 von 8 bis 35 Gew.-% beschränkt und er liegt vorzugsweise in einem Bereich von 17 bis 33 Gew.-%.

- Was die Formeln (12) bis (14) angeht, so umfassen die durch die Formel (12) dargestellten Diharnstoff-Verbindungen beispielsweise Verbindungen mit den
- 25 Struktur-Formeln (18) und (19); die Diharnstoff-Verbindungen der Formel (13) umfassen beispielsweise Verbindungen mit den Struktur-Formeln (21) bis (23); und die durch die Formel (14) dargestellten Diharnstoff-Verbindungen umfassen beispielsweise Verbindungen mit den Struktur-Formeln (24) bis (27):



Nachstehend werden erfindungsgemäße Beispiele im Detail beschrieben.

Erstes Beispiel

- 5 Es wurden Lagerteile hergestellt unter Verwendung von hochlegierten Kohlenstoff-Chrom-Lagerstahl-sorten 2 (SUJ2), die einer Härtung und Temperung (Eintauchhärtung) unterworfen worden waren. Die Lagerteile wurden zu einem Rillenkugellager mit einer Kontaktgummidichtung zusammengebaut. Es wurde ein Schmierfett mit variierendem Wasserstoffionenexponenten-pH-Wert in dem
- 10 ringförmigen Raum, der durch die Wälzkörper und die Laufringe gebildet wurde, eingeschlossen. Das Lager wurde auf einer Testvorrichtung als Lager auf der Seite der Riemenscheibe einer Automobil-Drehstrom-Lichtmaschine befestigt zur Durchführung eines Haltbarkeits(Lebensdauer)-Tests. Es wurde ein Kunststoff-Formgehäuse verwendet. Der innere Laufring war ein rotierender
- 15 Laufring und der äußere Laufring war ein feststehender Laufring.

Die Spezifikationen des Lagers waren folgende:

Lager-Spezifikationen:

- 20 Bezeichnung: 6303 (verstärkt)
Außendurchmesser D des äußeren Laufrings: 47 mm
Innendurchmesser d des inneren Laufrings: 17 mm
Breite (zusammengebaut): 14 mm
Basisbewegungs-Nenn-Belastung C: 13500 N
- 25 Rockwell C-Härte HRC
Laufringe: 62
Wälzkörper: 63
Abschreck-Austenit(Rest-Austenit)-Konzentration γ_R
Laufbahn-Oberfläche der Laufringe: 10 Vol.-%
- 30 Wälzoberfläche der Wälzkörper: 9 Vol.-%
Abschreck-Austenit-Differenz $\Delta\gamma_R$: + 1 Vol.-%

- Die Abschreck-Austenit-Differenz $\Delta\gamma_R$ wird erhalten durch Subtrahieren der Abschreck-Austenit-Konzentration auf der Wälzoberfläche der Wälzkörper von derjenigen auf der Laufbahn-Oberfläche der Laufringe. Wenn eine Differenz in bezug auf die Abschreck-Austenit-Konzentration zwischen dem inneren
- 5 Laufring und dem äußeren Laufring besteht, wird die höhere Konzentration für die Berechnung zur Ermittlung der Differenz $\Delta\gamma_R$ verwendet.

- Die Tabelle 1 zeigt die Einzelheiten des Schmierfettes, das dem Haltbarkeits-
- 10 test (Stabilitätstest) unterworfen wurde, und die Ergebnisse des Haltbarkeits-
- tests (Stabilitätstests).

Tab. 1

La- ger Nr.	Verdickungsmittel		Grundöl		Malk- konsistenz (NIGI-Grad)	pH-Einstellungs- mittel		pH-Wert des Fettes	Wasser-Kon- zentration des Fettes vor dem Test (Gew.%)	Ergebnisse des Stabilitätstests				
	Art	Menge (Gew.%)	Art	dyamische Viskosität (m ² /s bei 40°C)		Art	Menge (Gew.%)			gut	gut	gut	gut	
1	A	20	PAO	48	Nr. 2		Oca	5	9.1	0.11	gut	gut	gut	gut
2	A	20	PAO	48	Nr. 2		STA	5	9.5	0.08	gut	gut	gut	gut
3	B	15	PAO	48	Nr. 3		Na ₂ CO ₃	3	8.0	0.15	gut	gut	gut	gut
4	B	15	DAPE	100	Nr. 3		K ₂ CO ₃	0.5	9.6	0.07	gut	gut	gut	gut
5	A	20	DAPE	100	Nr. 2		StLi	7	7.0	0.09	gut	gut	gut	gut
6	B	10	PAO	48	Nr. 2		StLi	12	9.9	0.12	gut	gut	gut	gut
7	B	10	PAO	48	Nr. 2		NaOH	1	12.0	0.09	gut	gut	gut	gut
8	B	10	PAO	48	Nr. 2		NaOH	2	13.0	0.09	gut	gut	gut	gut
51	A	20	PAO	48	Nr. 2		-	0	5.4	0.10	schlecht (420h)	schlecht (370h)	schlecht (330h)	schlech (200h)
52	B	15	DAPE	100	Nr. 3		-	0	3.8	0.14	schlecht (380h)	schlecht (254h)	schlecht (200h)	schlecht (184h)
53	B	15	DAPE	100	Nr. 3		Oca	0.01	5.7	0.08	gut (560h)	schlecht (451h)	schlecht (390h)	schlecht (321h)
54	B	15	DAPE	100	Nr. 3		Oca	0.09	6.9	0.15	gut	gut	schlecht (700h)	schlee (650h)

* Dinarnstoff-Verbindung A oder B

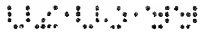


- Die als Verdickungsmittel in den Beispielen 1, 2 und 5 und in dem Vergleichsbeispiel 51 verwendete Diharnstoff-Verbindung A ist ein Gemisch von 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI) mit einer Diphenylmethylgruppe als einem Diisocyanat-Rest R^2 und Cyclohexylamin (CHA) mit einer Cyclohexylgruppe als einem Amin-Rest R^1 und R^3 in einem Molverhältnis von 1:2.

- Die in den Beispielen 3, 4 und 6 bis 8 und in den Vergleichsbeispielen 52 bis 54 verwendete Diharnstoff-Verbindung B ist ein Gemische von MDI, Cyclohexylamin (CHA) und Stearylamin (StA) in einem Molverhältnis von 1:1:1. In der
- 10 Diharnstoff-Verbindung B ist der Diisocyanat-Rest R^2 eine Diphenylmethylgruppe; der Aminrest R^1 ist eine Cyclohexylgruppe; und der Amin-Rest R^3 ist eine Octadodecylgruppe (d.h. eine Stearylgruppe).

- Als Grundöl wurde in den Beispielen 1 bis 3 und 6 bis 8 und in dem Vergleichsbeispiel 51 ein Poly- α -olefin (PAO) mit einer dynamischen Viskosität von 48 mm²/s bei 40°C verwendet und in den Beispielen 4 und 5 und in den Vergleichsbeispielen 52 bis 54 wurde ein Dialkyldiphenylether (DAPE) mit einer dynamischen Viskosität bei 40°C von 100 mm²/s verwendet.

- 20 Obgleich das Verfahren zur Herstellung des Schmierfettes keiner speziellen Beschränkung unterliegt, wurde das hier verwendete Schmierfett wie folgt hergestellt: eine vorher festgelegte Menge MDI wurde zu dem Grundöl zugegeben und die Mischung wurde bei einer für die Reaktion erforderlichen vorgegebenen Temperatur (70 bis 80°C) gehalten. Es wurden die vorgeschriebenen
- 25 Mengen an Stearylamin (StA) und/oder Cyclohexylamin (CHA) zugegeben, um die Reaktion herbeizuführen. Die Reaktionsmischung wurde unter Rühren bis auf 160°C erhitzt und gleichzeitig wurden 0,5 Gew.-% eines 2,6-Di-t-butyl-p-cresol-Derivats als Antioxidationsmittel zugegeben, danach wurde die Mischung unter Rühren bis auf etwa Raumtemperatur (etwa 20°C) abkühlen gelassen. Während die Mischung abkühlen gelassen wurde, wurden 3 Gew.-% Bariumdinonylnaphthalinsulfonat, das vorher dispergiert oder gelöst worden war, als Rostinhibitor zugegeben und es wurde ein vorgeschriebenes pH-
- 30



durchschnittliche Drehzahl(n) der rotierenden Welle: 8000 UpM (2000 bis
14 000 UpM)

Schmiermittel: charakteristisches Schmierfett

Menge des Schmierfettes: 2,3 g

5

In der Stabilitätstest-Vorrichtung (in der Zeichnungen nicht dargestellt) entsprach die Testbelastung der Zugspannung eines Treibriemens (Keilriemens), der über die Riemenscheibe lief. Das heißt, die Zugspannung des Treibriemens wirkte auf die Riemenscheibe ein. Die angelegte Belastung wirkte auf das Lager auf der Seite der Riemenscheibe und auf das Lager auf der gegenüberliegenden Seite ein. Die Zugspannung des Treibriemens wurde so eingestellt, daß eine Belastung von 1890 N (Test-Belastung) auf das Lager auf der Seite der Riemenscheibe einwirkte.

10

15 Die Rotationsgeschwindigkeit der Antriebswelle wurde wiederholt variiert zwischen 2000 UpM und 14000 UpM, wobei 30 s für eine Beschleunigung von 2000 auf 14000 UpM und 30 s für eine Verlangsamung von 14 000 auf 2 000 UpM benötigt wurden.

20 In diesem ersten Beispiel konnte das Schmiermittel einen Wassergehalt aufweisen, obgleich dem Schmiermittel kein Wasser zugesetzt worden war, selbst wenn kein Wasser von außen in das Schmiermittel einsickerte, weil das Schmiermittel Feuchtigkeit aus der Atmosphäre absorbierte. Der Wassergehalt des Schmiermittels vor dem Stabilitätstest betrug, wie gefunden wurde, 0,08 bis 0,15 Gew.-%, wie in der Tabelle 1 angegeben, bestimmt nach dem Karl Fischer-Verfahren.

25

Der Stabilitätstest (Haltbarkeitstest) wurde mit 5 Lagern für jedes der Beispiele 1 bis 8 und der Vergleichsbeispiele 51 bis 54 durchgeführt. Die Laufzeit des ersten Lagers bis zum Auftreten einer Abblätterung (eines Ausbrechens) wurde als Lager-Lebensdauer L genommen, die verglichen wurde mit der Nenn-

30

Lebensdauer L_{10} des Lagers zur Beurteilung der Stabilität (Haltbarkeit) des Lagers).

- Der hier verwendeten Ausdruck "Nenn-Lebensdauer L_{10} " bezeichnet eine errechnete Lebensdauer, die der Gesamtanzahl der Umdrehungen entspricht, bis zu der 90 % der Anzahl der Lager mit der gleichen Größe und der gleichen Charge sich kontinuierlich drehen, ohne daß ein Abblättern (ein Ausbrechen) als Folge einer Wälz-Ermüdung auftritt. Im Falle von Rillenkugellagern wird die Nenn-Lager-Lebensdauer L_{10} erhalten aus der Grundbewegungs-Nenn-Belastung C (N), der Test-Belastung F (N) und der Anzahl der Umdrehungen n (Upm) der Antriebswelle nach der Gleichung (II):

$$L_{10} = (C/F)^3 \times 10^6 / (60n) \quad (II)$$

- Es ist anerkannt, daß Lager, die durch Anwendung der neuesten Technologie in bezug auf Werkstoffstahl oder Bearbeitung hergestellt worden sind, kein Abblättern (Ausbrechen) innerhalb der Standard-Lebensdauer L_{10} erfahren, so lange ein ausreichender Ölfilm zwischen der Wälzoberfläche der Wälzkörper und der Laufbahn-Oberfläche der Laufringe gebildet wird. Deshalb sollten Wälzlager, auch diejenigen, die Wasser in ihrem Schmiermittel enthalten, mindestens der Nenn-Lebensdauer L_{10} als Maß für die Bewertung der Stabilität genügen. Wenn ein Lager in einer solchen Situation verwendet wird, daß das Lager durch den Wassergehalt in dem Schmiermittel stark beeinflusst wird wegen des Einflusses der Vibrationen und dgl., unabhängig davon, ob Wasser von außen her in das Schmiermittel eindringt oder nicht, kommt es nicht selten vor, daß ein Abblättern (Ausbrechen) innerhalb einer kürzeren Zeit erfolgt als bei der Nenn-Lebensdauer L_{10} . Bei der Bewertung der Stabilität ist es daher erforderlich, daß die Zeit, bei der ein Abblättern (Ausbrechen) auftritt, mindestens gleich der Nenn-Lebensdauer L_{10} ist. In diesem Beispiel, in dem die Grundbewegungs-Nennbelastung C 135 000 N, die Test-Belastung F 1890 N und die durchschnittliche Umdrehungszahl n der rotierenden Wellen 8000 Upm betragen, ergibt die Gleichung (II) eine Nenn-Lebensdauer L_{10} von 759 h. Es

kann nun ein Kriterium sein, ob die Zeit bis zum Auftreten eines Abblätterns (Ausbrechens) die Nenn-Lebensdauer L_{10} übersteigt oder nicht.

Wie aus den Vergleichsbeispielen 51 bis 54 in der Tabelle 1 hervorgeht, ist für den Fall, daß das Schmierfett sauer ist und einen niedrigen Wasserstoffionen-exponenten-pH-Wert aufweist, ein Abblättern (Ausbrechen) des Lagerteils zu beobachten, bevor die Laufzeit die Nenn-Lebensdauer L_{10} erreicht hat. Wenn der Wasserstoffionenexponenten-pH-Wert ansteigt, werden die Abblätterungs-Eigenschaften verbessert. Weil jedoch der Wasserstoffionenexponenten-pH-Wert des Schmierfettes in den Vergleichsbeispielen 51 bis 54 $\leq 6,9$ beträgt, erreichen nicht alle Testproben die Nenn-Lebensdauer L_{10} , was zeigt, daß sie keine zufriedenstellende Stabilität (Haltbarkeit) aufweisen.

Dagegen liegt in den Beispielen 1 bis 8 der Wasserstoffionenexponenten-pH-Wert innerhalb des Bereiches von 7 bis 13. Es ist zu ersehen, daß jede Testprobe eine Lager-Lebensdauer L ergibt, die länger ist oder gleich ist der Nenn-Lebensdauer L_{10} , was zeigt, daß sie die Stabilitäts-Anforderung erwartungsgemäß erfüllen.

20 Es wurde außerdem ein weiterer Stabilitätstest mit den Proben des Beispiels 7
und der Vergleichsbeispiele 53 und 54 in der gleichen Weise wie vorstehend
beschrieben durchgeführt, wobei jedoch die Wälzkörper gegen solche aus-
getauscht wurden, die eine Abschreck-Austenit-Konzentration von 11 Vol.-%
aufwiesen, so daß die Abschreck-Austenit-Differenz $\Delta\gamma_R$ weniger als 0 betrug,
25 bei ansonsten unveränderten übrigen Bedingungen. Als Ergebnis wurde ge-
funden, daß alle fünf Proben der Beispiele 7' und des Vergleichsbeispiels 54',
das dem Beispiel 7 bzw. dem Vergleichsbeispiel 54 entspricht, nicht unter ei-
nem Abblättern (Ausbrechen) litten, selbst nach dem Durchlaufen der Nenn-
Lebensdauer L_{10} . Dagegen trat in dem Vergleichsbeispiel 53', das dem Ver-
gleich 53 entspricht, bei drei der fünf Proben kein Abblättern (Ausbrechen)
30 nach Ablauf der Nenn-Lebensdauer L_{10} auf, bei einer der übrigen Proben trat

jedoch ein Abblättern (Ausbrechen) innerhalb von 688 h auf und bei der anderen innerhalb von 640 h.

Dies zeigt, daß eine Lager-Lebensdauer L , welche die Nenn-Lebensdauer L_{10}

- 5 übersteigt, für den Fall erhalten werden kann, daß die Abschreck-Austenit-Differenz $\Delta\gamma_R$ auf einen Wert unter Null eingestellt wird, selbst wenn der Wasserstoffionenexponenten-pH-Wert etwas klein ist, verglichen mit dem Fall, bei dem $\Delta\gamma_R \geq \text{Null}$ ist.

10 Zweites Beispiel

In einem zweiten Beispiel wurden mehrere Arten von Schmierfett hergestellt, die ein organisches Metallsalz oder ADTC enthielten und deren Wasserstoffionenexponenten-pH-Wert mit einem pH-Einstellungsmittel eingestellt wurde, wobei das resultierende Schmierfett im Innern von Rillenkugellagern eingeschlossen war und es wurde ein Stabilitätstest (Haltbarkeitstest) auf die gleiche Weise wie in dem ersten Beispiel durchgeführt.

- In dem zweiten Beispiel wurde das Schmierfett wie folgt hergestellt: als Grundöl wurde ein Poly- α -olefin (PAO) mit einer dynamischen Viskosität bei 40°C von 48 mm²/s verwendet, dem 15 Gew.-% Diharnstoff-Verbindungen als Verdickungsmittel zugesetzt wurden. Insbesondere wurde MDI dem Grundöl PAO zugegeben und die resultierende Lösung wurde bei einer für die Reaktion erforderlichen Temperatur (70 bis 80°C) gehalten. Zu der Lösung wurden 1 mol Cyclohexylamin (CHA) und 1 mol Octadecylamin pro mol MDI zugegeben, um die Reaktion zu bewirken. Danach wurde die Reaktionsmischung unter Rühren bis auf eine Temperatur von 160°C erhitzt und gleichzeitig wurden 0,5 Gew.-% eines 2,6-Di-*t*-butyl-*p*-cresol-Derivats als Antioxidationsmittel zugegeben, danach wurde bis auf etwa Raumtemperatur (etwa 20°C) unter Rühren abkühlen gelassen. Während die Mischung abgekühlt gelassen wurde, wurden 3 Gew.-% Bariumdinonylnaphthalinsulfonat, das vorher dispergiert oder gelöst worden war, als Rost-Inhibitor zugegeben und es wurden ein vorgeschriebe-

nes pH-Einstellungsmittel und ein vorgeschriebenes organisches Metallsalz oder ADTC zugegeben. Schließlich wurde das Reaktionsprodukt, das auf etwa Raumtemperatur abgekühlt worden war, in einer Kugelmühle gemahlen zur Herstellung eines Schmierfettes.

5

Das Schmierfett wurde so gemischt, daß es eine Walkkonsistenz Nr. 2 (265 bis 295) gemäß den NLGI-Graden aufwies, die für geschlossene Lager praktikabel ist.

- 10 Die Spezifikationen der Testlager, die Bedingungen des Stabilitätstests (Haltbarkeitbarkeitstest) und das Verfahren zur Wasserstoffionenexponenten-pH-Wertmessung sind die gleichen wie in dem ersten Beispiel und werden hier nicht mehr beschrieben.
- 15 Die Tabelle 2 zeigt die Einzelheiten des Schmierfettes, das dem Stabilitätstest unterworfen wurde, und die Ergebnisse des Stabilitätstests.

Tabelle 2

	Lager Nr.	pH-Einstellungs- mittel		Reaktionsförmigungs- mittel		pH-Wert des Schmelz- fettes	Ergebnisse des Stabilitätstests					
		Art	Menge (Gew.-%)	Art	Menge (Gew.-%)							
Beispiele	11	OcA	0.01	MoDTC	2.0	5.5	gut	gut	gut	gut	gut	gut
	12	StA	0.01	NI-DTC	3.0	5.2	gut	gut	gut	gut	gut	gut
	13	StA	0.1	MoDTC/ MoDTP	1/1	5.7	gut	gut	gut	gut	gut	gut
	14	StA	0.01	MoDTC/ ZnDTP	1.5/1.5	5.3	gut	gut	gut	gut	gut	gut
	15	OcNa	0.05	SbDTC	1.0	5.4	gut	gut	gut	gut	gut	gut
Vergl.- Beispiele	16	OcNa	0.05	BiDTC	3.0	5.5	gut	gut	gut	gut	gut	gut
	17	K ₂ CO ₃	0.05	ADTC	1.0	5.3	gut	gut	gut	gut	gut	gut
	61	-	-	-	-	3.2	schlecht (35Sh)	schlecht (233h)	schlecht (166h)	schlecht (104h)	schlecht (72h)	schlecht (600h)
	62	-	-	TedTC	1.0	3.3	gut	gut	mittel- mäßig	schlecht (72h)	schlecht (600h)	schlecht (600h)

Das in Beispiel 11 verwendete pH-Einstellungsmittel war Octylamin (OcA), in den Beispielen 12 bis 14 wurde Stearylamin (StA) verwendet, in den Beispielen 15 und 16 wurde Natriumoctanoat verwendet und in Beispiel 17 wurde Kaliumcarbonat (K_2CO_3) verwendet. In den Vergleichsbeispielen 61 und 62 wurde kein pH-Einstellungsmittel verwendet.

- In den Beispielen 11 bis 16 und im Vergleichsbeispiel 62 wurde ein organisches Metallsalz als Reaktionsfilmbildungsmittel verwendet. In den Beispielen 11 und 12 wurde insbesondere ein Molybdändialkylidithiocarbamat (MoDTC) bzw. ein Nickeldialkylidithiocarbamat (NiDTC) verwendet. In Beispiel 13 wurden MoDTC und ein Molybdändialkylidithiophosphat (MoDTP) verwendet und in Beispiel 14 wurden MoDTC und ein Zinkdialkylidithiophosphat (ZnDTP) verwendet. In Beispiel 15 wurde ein Antimondialkylidithiocarbamat (SbDTC) verwendet und in Beispiel 16 wurde ein Wismutdialkylidithiocarbamat (BiDTC) verwendet. Im Vergleichsbeispiel 62 wurde ein Tellurdialkylidithiocarbamat (TeDTC) verwendet. In Beispiel 17 wurde ADTC verwendet.

- Wie aus der Tabelle 2 hervorgeht, genügte in dem Vergleichsbeispiel 61, bei dem kein Reaktionsfilmbildungsmittel zugegeben wurde und der Wasserstoffionenexponenten-pH-Wert nur 3,2 betrug, keine der Proben der Nenn-Lebensdauer L_{10} (=759 h), weil das Fortschreiten der Kathodenreaktion in der Korrosionsreaktion vom Wasserstoff-Entwicklungs-Typ nicht unterdrückt wurde. Bei einigen Proben trat innerhalb eines extrem kurzen Zeitraums ein Abblättern (Ausbrechen) auf. In dem Vergleichsbeispiel 62, in dem ein organisches Metallsalz zugegeben wurde, war die Stabilität (Haltbarkeit) bis zu einem gewissen Grade verbessert, bei einigen Proben trat jedoch innerhalb der Nenn-Lebensdauer L_{10} ein Abblättern (Ausbrechen) auf. Die in dem Vergleichsbeispiel 62 als "mittelmäßig" bewertete Probe wurde in dem Haltbarkeitstest nicht stark beschädigt, die Prüfung nach dem Test zeigte jedoch ein geringfügiges Abblättern.

Die Beispiele 11 bis 17 zeigen die Fälle, in denen der Wasserstoffionenexponenten-pH-Wert auf ≥ 5 eingestellt wurde, so daß er in dem Bereich von 5,2 bis 5,7 lag, und es wurden 1,0 bis 3,0 Gew.-% eines Reaktionsfilmbildungsmittels (eines organischen Metallsalzes oder von ADTC) zugegeben. Alle Proben dieser Beispiele ergaben eine Lager-Lebensdauer L die größer oder gleich war wie die Nenn-Lebensdauer L_{10} , was zeigt, daß sie stabil (haltbar) waren, wie erwartet.

Dann wurde ein Schmierfett hergestellt, dessen Wasserstoffionenexponenten-pH-Wert durch Zugabe von 0,01 Gew.-% StA als pH-Wert-Einstellungsmittel auf 5,1 bis 5,3 eingestellt wurde und das TeDTC als Reaktionsfilmbildungsmittel in einer variablen Menge enthielt, und es wurde die Beziehung zwischen der Menge an Reaktionsfilmbildungsmittel und dem Abblättern des Lagers (Lager-Lebensdauer L) geprüft.

Das heißt, es wurde ein Schmierfett mit einem Wasserstoffionenexponenten-pH-Wert, der auf 5,1 bis 5,3 eingestellt war, und mit einem variierenden TeDTC-Gehalt hergestellt und in den vorstehend beschriebenen Rillenkugellagern eingeschlossen. Der Stabilitätstest (Haltbarkeitstest) wurde mit den so hergestellten Lagern durchgeführt, um die Beziehung zwischen der Menge des zugegebenen Reaktionsfilmbildungsmittels und dem Abblättern der Lager (Lager-Lebensdauer L) zu untersuchen.

Die Beziehung zwischen TeDTC als Reaktionsfilmbildungsmittel und dem Abblättern (Ausbrechen) ist in der Fig. 1 dargestellt, in der 4 Proben für jedes Schmierfett untersucht wurden. Wie aus der Fig. 1 ersichtlich, begann die Nenn-Lebensdauer L_{10} der Proben anzusteigen, nachdem die Zugabemenge 0,07 Gew.-% überstieg. Daraus ist zu ersehen, daß Mengen von $\geq 0,1$ Gew.-% einen ausreichenden Effekt in bezug auf die Lager-Lebensdauer L haben.

Außerdem wurde ein Schmierfett, das 1 Gew.-% ZnDTC als organisches Metallsalz enthielt und dessen Wasserstoffionenexponenten-pH-Wert durch Zu-

- gabe einer variierenden Menge Oca als pH-Einstellungsmittel variiert wurde, hergestellt und es wurde die Beziehung zwischen dem Wasserstoffionenexponenten-pH-Wert und dem Abblättern (Ausbrechen) der Lager (Lager-Lebensdauer L) untersucht. Das heißt, es wurde ein Schmierfett hergestellt,
- 5 das die gleiche Art und gleiche Menge eines Reaktionsfilmbildungsmittels enthielt und einen variablen Wasserstoffionenexponenten-pH-Wert aufwies, und in den vorstehend beschriebenen Rillenkugellagern eingeschlossen. Es wurde ein Stabilitätstest (Haltbarkeitstest) mit den Lagern durchgeführt, um die Beziehung zwischen dem Wasserstoffionenexponenten-pH-Wert und dem
- 10 Abblättern (Ausbrechen) der Lager (Lager-Lebensdauer L) zu untersuchen.

- Die Fig. 2 stellt ein Charakteristik-Diagramm dar, das die Beziehung zwischen dem Wasserstoffionenexponenten-pH-Wert des Schmiermittels und dem Abblättern der Lager zeigt, wobei 4 Proben für jedes Schmierfett untersucht wurden. Wie aus der Fig. 2 hervorgeht, unterlag die Hälfte der Proben einem Abblättern innerhalb eines kürzeren Zeitraums als der Nenn-Lebensdauer L_{10} bei einem Wasserstoffionenexponenten-pH-Wert von 4 oder darunter. Die Lager-Lebensdauer L wies eine Tendenz zur Verbesserung auf bei einem Wasserstoffionenexponenten-pH-Wert von etwa 4,4. Bei einem Wasserstoffionenexponenten-pH-Wert von 5,1 oder höher wurden Wälzlager mit einer Lager-Lebensdauer L erhalten, welche die Nenn-Lebensdauer L_{10} überstieg.
- 15
- 20

Drittes Beispiel

- 25 In dem dritten Beispiel wurden mehrere Arten von Schmierfett hergestellt, das Teilchen aus einer anorganischen Verbindung enthielt und eine durchschnittliche Teilchengröße von $\leq 2 \mu\text{m}$ aufwies und dessen Wasserstoffionenexponenten-pH-Wert mit einem pH-Einstellungsmittel eingestellt wurde, und das resultierende Schmierfett wurde im Innern von Ringkugellagern eingeschlossen, um
- 30 einen Stabilitätstest (Haltbarkeitstest) auf die gleiche Weise wie in den ersten und zweiten Beispielen durchzuführen. Die Einzelheiten des Schmierfettes,

das dem Stabilitätstest unterzogen wurde, und die Ergebnisse des Stabilitätstests sind in der Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3

Lager-Nr.	Verdickungs-mittel		Grundöl	Wirk-konsistenz (NLGI-Grad)	pH-Einstellungs-mittel		pH-Wert des Schmier-fettes	anorganische Verbindung			Ergebnisse des Stabilitätstests			
	Art*	Menge (Gew.-%)			Art	Menge (Gew.-%)		Art	Teilchen-größe (µm)	Menge (Gew.-%)				
21	A	20	PNO	48	K ₂ CO ₃	0.05	5.4	MgO	2.0	0.01	gut	gut	gut	gut
22	A	20	DAPE	100	OCNa	0.01	5.2	MgO	0.01	3.0	gut	gut	gut	gut
23	B	15	DAPE	100	StNa	0.1	5.0	MgO	0.01	0.001	gut	gut	gut	gut
24	B	17	PNO	48	OCNa	0.05	5.7	MgO	0.01	0.003	gut	gut	gut	gut
25	A	17	PNO	48	StNa	0.02	5.9	MgO	0.01	1.0	gut	gut	gut	gut
26	B	13	DAPE	100	OCNa	0.01	6.0	Al ₂ O ₃	0.013	0.5	gut	gut	gut	gut
71	B	15	DAPE	100	-	-	3.9	-	-	-	schlecht (389h)	schlecht (254h)	schlecht (208h)	schlecht (184h)
72	A	20	PNO	48	K ₂ CO ₃	0.02	4.5	MgO	2.0	0.01	gut	gut	schlecht (673h)	schlecht (673h)
73	B	15	DAPE	100	StNa	0.05	4.4	MgO	0.01	0.001	gut	schlecht (703h)	schlecht (643h)	schlecht (547h)

Fußnote: * Diarnstoff-Verbindung A oder B.

In dem dritten Beispiel wurde als Verdickungsmittel die Diharnstoff-Verbindung A oder die Diharnstoff-Verbindung B verwendet und als Grundöl wurde PAO oder DAPE ähnlich wie im ersten Beispiel verwendet.

- 5 Das Grundöl und das Verdickungsmittel wurden zur Durchführung der Reaktion miteinander gemischt und die Reaktionsmischung wurde unter Rühren auf 160°C erhitzt. Es wurde ein Antioxidationsmittel zugegeben, danach wurde gründlich gerührt. Während die Mischung abkühlen gelassen wurde, wurden vorher festgelegte Mengen eines Rost-Inhibitors, eines vorgeschriebenen pH-Einstellungsmittels und eines Metalloxids mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 2 µm oder kleiner als anorganische Verbindung zugegeben. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsprodukt in einer Kugelmühle gemahlen zur Herstellung des Schmierfettes.
- 10 Als pH-Einstellungsmittel wurde K_2CO_3 in Beispiel 21 und im Vergleichsbeispiel 72 verwendet, OcA wurde in den Beispielen 22 und 26 verwendet, StA wurde im Beispiel 25 verwendet, Natriumstearat (StNa) wurde in Beispiel 23 und im Vergleichsbeispiel 73 verwendet und Natriumoctanoat (OcNa) wurde in Beispiel 24 verwendet. Das als anorganische Verbindung verwendete Metalloxid war Al_2O_3 in Beispiel 26 und MgO in den anderen Fällen. Das Schmierfett wurde so gemischt, daß es eine Walkkonsistenz Nr. 2 (265 - 295) oder Nr. 3 (220 - 250) gemäß den NLGI-Graden hatte, was für geschlossene Lager praktikabel ist.
- 20 Die Spezifikationen der Testlager, die Stabilitäts(Haltbarkeits)-Test-Bedingungen und das Verfahren zur Messung der Wasserstoffionenexponenten-pH-Werte waren die gleichen wie im ersten Beispiel und werden hier nicht mehr beschrieben. Für jedes Schmierfett wurden vier Testlager hergestellt.
- 25 Wie aus der Tabelle 3 hervorgeht, wurde die Kathoden-Reaktion (die chemische Reaktionsgleichung (2)) vom Wasserstoff-Entwicklungs-Typ als Korrosionsreaktion am Ablaufen nicht gehindert, da in dem Vergleichsbeispiel 71 kei-

- ne anorganische Verbindung zugegeben wurde und der Wasserstoffionenexponenten-pH-Wert nur 3,9 betrug, und keine der Proben erfüllte die Nenn-Lebensdauer L_{10} (=759 h). Bei einer Probe trat innerhalb eines extrem kurzen Zeitraums ein Abblättern (Ausbrechen) auf. Die Vergleichsbeispiele 72 und 73 zeigen eine etwas verbesserte Stabilität aufgrund der zugegebenen MgO -Teilchen, nicht alle Proben ergaben jedoch eine Lager-Lebensdauer L , welche die Nenn-Lebensdauer L_{10} überstieg.

- 10 Dagegen wiesen in den Beispielen 21 bis 26, in denen der Wasserstoffionenexponenten-pH-Wert auf 5,2 bis 6,0, d.h. auf ≥ 5 in jedem Fall eingestellt wurde, und 0,001 bis 1,0 Gew.-% eines Metalloxids zugegeben wurden, alle Proben eine Lager-Lebensdauer auf, die länger war oder gleich war der Nenn-Lebensdauer L_{10} , was beweist, daß sie die gewünschte Stabilität aufwiesen.

15 Viertes Beispiel

- In dem vierten Beispiel wurden mehrere Arten von Schmierfett hergestellt, die als Verdickungsmittel eine Diharnstoff-Verbindung, enthaltend ein aromatisches Amin, enthielten, und deren Wasserstoffionenexponenten-pH-Wert mit einem pH-Einstellungsmittel eingestellt worden war, und das resultierende Schmierfett wurde im Innern von Ringkugellagern eingeschlossen zur Durchführung eines Stabilitäts(Haltbarkeits)-Tests und eines Schmierfett-Lecktests.

- 25 Die Einzelheiten des in dem vierten Beispiel hergestellten Schmierfettes sind in der Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4

64

Lager Nr.	Verdickungsmittel	Grundöl	Halk- konsistenz	pH-Einstellung- mittel						
	Monsamin									
	Art	¹⁴ R-Komponente		aromatisches Menge Ring-Mol- verhältnis (Gew.-%)	dynamische Viskosität (mm ² /s bei 40°C)					
		Gewicht (g)	Art							
31	TDX	126	p-Toluidin	133	CHA	31	DAVE	100	K ₂ CO ₃	0.05
32	MDI	51	p-Toluidin	37	CHA	9	DAVE	200	Octa	0.05
33	MDI	109	p-Toluidin	61	CHA	30	DAVE	70	Oca	0.01
34	TDI	60	Anilin	46	CHA	35	DAVE	400	Stfa	0.1
35	MDI	200	p-Toluidin	142	CHA	8	DAVE	50	NaOH	0.01
36	TDI	89	p-Toluidin	104	Oca	7	DAVE	100	Stfa	0.1
37	TDI	90	p-Toluidin	77	CHA	83	DAVE	80	K ₂ CO ₃	0.05
38	MDI	129	p-Toluidin	55	Oca	66	DAVE	100	Stfa	0.01
39	MDI	44	p-Toluidin	24	CHA	12	DAVE	200	Oca	1.0

Beispiele

Beispiele

Tabelle 4 - Fortsetzung

Lager Nr.	Verdichtungsmittel										Grundöl		Halt- konsistenz	pH-Einstellungs- mittel	
	Diisocyanat		Monoamin						Art	Gewicht (g)	dynamische Viskosität (mm ² /s bei 40°C)	Art		Menge (Gew.-%)	
	Art	Gewicht (g)	14- R-Komponente		16- R-Komponente		aromatisches Ring-Mol- verhältnis						aromatisches Ring-Mol- verhältnis		Menge (Gew.-%)
			Art	Gewicht (g)	Art	Gewicht (g)	Z								
40	MDI	83	p-Toluidin	20	CDI	39	0.40	13.0	DAPE	850	100	283	SDNa	1.0	
41	TDI	71	p-Toluidin	26	CDI	153	0.30	25.0	DAPE	750	100	308	K ₂ CO ₃	0.2	
81	MDI	109	p-Toluidin	61	CDI	30	0.65	26.0	DAPE	400	70	256	OCH	0.001	
									PNO	400					
82	TDI	89	p-Toluidin	104	CDI	7	0.55	26.0	PNO	600	100	235	SDNa	0.1	

In dem vierten Beispiel wurde als Verdickungsmittel Tolylendiisocyanat (TDI) oder MDI, in dem der Diisocyanat-Rest R^{15} eine Tolygruppe bzw. eine Diphenylmethylgruppe ist, verwendet. p-Toluidin oder Anilin, das eine Tolygruppe bzw. eine Phenylgruppe aufweist, als aromatischer Amin-Rest R^{14} wurde als R^{14} -Komponente verwendet und Cyclohexylamin (CHA), Stearylamin (StA) oder Octylamin (OcA) mit einer Cyclohexylgruppe oder einer geradkettigen Alkylgruppe als nicht-aromatischer Rest R^{16} wurde als R^{16} -Komponente verwendet. Als Grundöl wurde DAPE, PAO, ein Diester, ein Polyolester oder ein Mineralöl verwendet.

Dem Grundöl wurde TDI oder MDI zugegeben und die Mischung wurde bei einer vorgeschriebenen Temperatur (70 bis 80°C) gehalten. Eine vorher festgelegte Menge einer Verbindung, die durch Mischen aus dem aromatischen Aminrest R¹⁴ und dem nicht-aromatischen Amin-Rest R¹⁶ in einem vorgeschriebenen aromatischen Ring-Molverhältnis Z hergestellt wurde, wurde zugegeben um die Reaktion zu initiieren. Die Reaktionsmischung wurde unter Rühren auf 160°C erhitzt und es wurde ein Antioxidationsmittel zugegeben. Die Mischung wurde unter Rühren auf etwa Raumtemperatur (etwa 20°C) abkühlen gelassen. Während die Mischung abkühlen gelassen wurde, wurden ein Rost-Inhibitor und ein vorgeschriebenes pH-Einstellungsmittel zugegeben. Schließlich wurde das Reaktionsprodukt, das auf etwa Raumtemperatur abgekühlt worden war, in einer Kugelmühle gemahlen zur Herstellung von Schmierfett.

Als pH-Einstellungsmittel wurde K_2CO_3 , $OcNa$, OcA , $StNa$, $NaOH$ oder StA verwendet.

Das Schmierfett wurde hergestellt durch Kontrollieren des Mischungsverhältnisses zwischen dem Grundöl und dem Verdickungsmittel, so daß es eine Walkkonsistenz von etwa 200 bis 300 hatte.

Tabelle 5

	Lager Nr.	pH-Wert d. Schmierfettes	Ergebnisse des Stabilitäts-tests					Ergebnisse des Schmierfett- Lecktests (Gew. %)				
			gut	gut	gut	gut	gut	1.5	1.9	2.1	2.6	2.6
Beispiele	31	5.2	gut	gut	gut	gut	gut	5.8	7.1	7.9	8.3	8.3
	32	5.4	gut	gut	gut	gut	gut	2.8	3.3	3.7	4.1	4.1
	33	5.7	gut	gut	gut	gut	gut	3.6	4.0	5.0	5.2	5.2
	34	5.1	gut	gut	gut	gut	gut	1.2	1.4	1.9	2.0	2.0
	35	5.9	gut	gut	gut	gut	gut	1.9	2.2	2.5	2.5	2.5
	36	5.8	gut	gut	gut	gut	gut	1.8	1.8	2.3	2.4	2.4
	37	5.5	gut	gut	gut	gut	gut	2.0	2.2	2.4	2.7	2.7
	38	5.3	gut	gut	gut	gut	gut	6.8	7.3	8.5	9.6	9.6
	39	8.0	gut	gut	gut	gut	gut	5.8	6.9	8.7	12.3	12.3
	40	7.3	gut	gut	gut	gut	gut	5.4	7.6	9.2	10.1	10.1
Vergl.- Beispiele	41	7.1	gut	gut	gut	gut	gut	2.5	2.9	4.2	4.5	4.5
	81	4.2	gut	gut	schlecht (70Sh.)	schlecht (59Sh.)	schlecht (59Sh.)	2.0	2.3	2.7	2.8	2.8
	82	4.8	gut	gut	gut	gut	schlecht (69Sh.)					

Das Verfahren zur Bestimmung des Wasserstoffionenexponenten-pH-Wertes, die Spezifikationen der Testlager und die Bedingungen des Stabilitätstests (Haltbarkeitstests) waren die gleichen wie bei den ersten bis dritten Beispielen. Für jedes Schmierfett wurden 4 Proben hergestellt.

5

Wie aus der Tabelle 5 hervorgeht, genügten in den Vergleichsbeispielen 81 und 82, in denen eine Diharnstoff-Verbindung, enthaltend ein aromatisches Amin, als Verdickungsmittel dem Schmiermittel zugesetzt wurde, einige der Proben der Nenn-Lebensdauer L_{10} . Da jedoch der Wasserstoffionenexponenten-pH-Wert nur 4,2 oder 4,8 betrug, ergaben nicht alle Beispiele eine Lager-

10

Lebensdauer L , welche die Nenn-Lebensdauer L_{10} überstieg.

In den Beispielen 31 bis 41, in denen eine Diharnstoff-Verbindung, enthaltend ein aromatisches Amin, dem Schmiermittel als Verdickungsmittel zugesetzt

15

wurde und auch der Wasserstoffionenexponenten-pH-Wert auf ≥ 5 eingestellt wurde, d.h. einen Wert zwischen 5,1 und 8,0, eingestellt wurde, ergaben alle getesteten Proben eine Lager-Lebensdauer L , die länger oder gleich war der Nenn-Lebensdauer L_{10} , was beweist, daß sie die gewünschte Stabilität (Haltbarkeit) aufwiesen.

20

Der Schmierfett-Lecktest wird nachstehend erläutert.

Der Schmierfett-Lecktest wurde durchgeführt mit einem Rillenkugellager, in dem das Schmierfett mit einer Kontaktgummidichtung abgedichtet war, unter

25

den folgenden Bedingungen. Die Menge des Schmierfetts, das am Ende des Tests ausgetreten war, wurde bestimmt. Die Proben, bei denen weniger als 10 Gew.-% der ursprünglich eingeschlossenen Schmierfettmenge austraten, wurden als "den Test bestanden" bewertet. Für jedes Schmierfett wurden vier Proben getestet.

30

Schmierfett-Lecktest

Lagerspezifikationen:

Bezeichnung 6301 (Rillenkugellager)

Außendurchmesser D des äußeren Laufrings: 37 mm

Innendurchmesser d des inneren Laufrings: 12 mm

5 Breite (zusammengebaut): 12 mm

Schmierfettmenge (am Anfang eingeschlossen): 1,6 g

Rotationsgeschwindigkeit des äußeren Laufrings: 14 000 UpM

Temperatur des inneren Laufrings: 160°C

Radial-Belastung 141 kgf

10 Laufzeit: 20 h

Wie aus der Tabelle 5 hervorgeht, wurde das Schmierfett bei der hohen Temperatur weich wegen des aromatischen Ring-Molverhältnisses Z, das nur 0,30 oder 0,40 betrug, so daß das Austreten des Schmierfettes den Wert von 10 Gew.-% überstieg, obgleich die Beispiele 40 und 41 zufriedenstellende Ergebnisse in bezug auf ihre Lager-Lebensdauer L ergaben, weil der Wasserstoffionenexponenten-pH-Wert auf 5 oder höher eingestellt war.

15

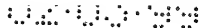
Dagegen wurde in den Beispielen 31 bis 39 und in den Vergleichsbeispielen 81 und 82, in denen das aromatische Ring-Molverhältnis Z 0,5 oder höher war, kein Austreten von Schmierfett beobachtet. Dies zeigt somit, daß in den Beispielen 31 bis 39 Wälzlager mit einer ausgezeichneten Lager-Lebensdauer L und einer ausgezeichneten Schmierfett-Leckdichtheit erhalten wurden.

20

In der Fig. 3 ist das Charakteristik-Diagramm dargestellt, das die Beziehung zwischen der Menge (Gew.-%) der zugegebenen Diharnstoff-Verbindung und dem aromatischen Ring-Molverhältnis Z erläutert. Wenn die Menge weniger als 8 Gew.-% beträgt, besteht die Möglichkeit, daß das Schmierfett bei hoher Temperatur austreten kann, weil das Gelbildungsvermögen zur Erzielung einer ausreichenden Härte unzureichend ist. Wenn die Menge 35 Gew.-% übersteigt, kann die Stabilität (Haltbarkeit) unter Hochtemperatur- und Hochgeschwindigkeits-Bedingungen beeinträchtigt (verschlechtert) sein. Wenn das

25

30



- aromatische Ring-Molverhältnis Z weniger als 0,5 beträgt, neigt das Schmierfett dazu, nach außen auszutreten, so daß keine ausreichende Leckdichtheit erzielt wird. Wenn das aromatische Ring-Molverhältnis Z den Wert 0,95 übersteigt, nimmt die Fließfähigkeit des Schmierfettes ab, so daß es dazu neigt, in
- 5 einem frühen Stadium einen Festfreß-Schaden zu verursachen. Es ist daher bevorzugt, daß die Diharnstoff-Verbindungen in dem Bereich A, in dem die Menge in dem Bereich von 8 bis 35 Gew.-% liegt, zugegeben werden und daß das aromatische Ring-Molverhältnis Z in dem Bereich von 0,5 bis 0,95 liegt. Aus den Ergebnissen in der Tabelle 4 ist auch zu ersehen, daß dann, wenn
 - 10 Cyclohexylamin (CHA) als R¹⁶-Komponente verwendet wird, der Bereich B bevorzugt ist, in dem das aromatische Ring-Molverhältnis Z in dem Bereich von 0,65 bis 0,85 liegt; daß dann, wenn eine R¹⁶-Komponente mit einer geradkettigen Alkylgruppe, beispielsweise Stearylamin (StA) oder Octylamin (OcA), verwendet wird, das aromatische Ring-Molverhältnis Z vorzugsweise in dem Be-
 - 15 reich von 0,70 bis 0,95 liegt. Ein besonders bevorzugter Bereich für die Menge der Diharnstoffverbindung beträgt 17 bis 33 Gew.-%.

Industrielle Anwendbarkeit

- 20 Wie vorstehend im Detail beschrieben, umfaßt das erfindungsgemäße Wälzlager äußere und innere Laufringe und Wälzkörper, die drehbar zwischen den äußeren und inneren Laufringen eingesetzt sind mit einem Schmiermittel, das in dem ringförmigen Raum eingeschlossen ist, der durch die Wälzkörper und die Laufringe gebildet wird, wobei der Wasserstoffionenexponenten-pH-Wert
- 25 des Schmiermittels auf einen Wert in dem Bereich von 7 bis 13 eingestellt wird. Das Lager kann gegen Abblättern (Ausbrechen) an den Lagerstellen geschützt sein und es weist eine verbesserte Stabilität (Haltbarkeit) auch dann auf, wenn es in den elektrischen Teilen und Zubehör-Teilen eines Automobil-
- 30 Motors verwendet wird, bei dem die Gefahr besteht, daß Wasser in das Schmiermittel eindringt oder das Lager durch den Wassergehalt des Schmiermittels unter der Einwirkung von Vibrationen leicht beeinflusst wird.

Ähnliche Effekte können erzielt werden durch Zugabe einer vorgeschriebenen Menge eines organischen Metallsalzes oder von ADTC oder einer anorganischen Verbindung mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von $\leq 2 \mu\text{m}$ zu dem Schmiermittel und Einstellen des Wasserstoffionenexponenten-pH-

- 5 Wertes des Schmiermittels auf einen Wert in einem Bereich von 5 bis 13. Ähnliche Effekte können auch erhalten werden, wenn eine Diharnstoff-Verbindung, die ein aromatisches Amin enthält, dem Schmiermittel als Verdickungsmittels zugegeben wird, wobei der Wasserstoffionenexponenten-pH-Wert in dem Bereich von 5 bis 13 liegt.

Zusammenfassung

5. Ziel der Erfindung ist es, ein Wälzlager bereitzustellen, das auf wirtschaftliche Weise eine ausreichende Lager-Lebensdauer auch dann gewährleistet, wenn es unter solchen Bedingungen verwendet wird, daß Wasser von außen oder Wasser, das durch die Kondensation von Feuchtigkeit gebildet wird, in das Schmiermittel eindringen kann oder das Lager durch Vibrationen beeinflusst wird, und insbesondere ein Wälzlager bereitzustellen, das geeignet ist für die elektrischen Teile und Zubehör-Teile eines Automobil-Motors, beispielsweise einer Drehstrom-Lichtmaschine. Um das Ziel zu erreichen, wird der Wasserstoffionenexponenten-pH-Wert des im Innern des Lagers eingeschlossenen Schmierfettes auf einen Wert in dem Bereich von 7 bis 13 eingestellt. Für den gleichen Zweck wird der Wasserstoffionenexponenten-pH-Wert des Schmierfettes auf einen Wert in dem Bereich von 5 bis 13 eingestellt, wenn eine vorgeschriebene Menge eines organischen Metallsalzes oder von ADTC dem Schmierfett zugesetzt wird, eine vorgeschriebene Menge einer anorganischen Verbindung mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von $\leq 2 \mu\text{m}$ dem Schmierfett zugesetzt wird oder eine Diharnstoff-Verbindung, die ein aromatisches Amin enthält, oder eine Mischung von Diharnstoff-Verbindungen dem Schmierfett als Verdickungsmittel zugesetzt wird.

Patentansprüche

1. Wälzlager mit äußeren und inneren Laufringen und Wälzkörpern, die drehbar zwischen den äußeren und inneren Laufringen eingesetzt sind, mit
5 einem Schmiermittel, das in dem ringförmigen Raum eingeschlossen ist, der von den Wälzkörpern und den Laufringen gebildet wird, dadurch gekennzeichnet, daß das genannte Schmiermittel ein Grundöl, ein Verdickungsmittel und ein pH-Einstellungsmittel umfaßt und daß sein Wasserstoffionenexponenten-pH-Wert auf einen Bereich von 7 bis 13 eingestellt ist.
- 10 2. Wälzlager nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das genannte Grundöl eine dynamische Viskosität von 40 bis 400 mm²/s bei 40°C aufweist und ein Öl umfaßt, das ausgewählt wird aus Mineralölen, synthetischen Ölen und natürlichen Ölen.
- 15 3. Wälzlager nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das genannte Verdickungsmittel ausgewählt wird aus mindestens einem Vertreter aus der Gruppe Metallseife, komplexe Metallseife und Harnstoff-Verbindung.
- 20 4. Wälzlager nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die genannte Harnstoff-Verbindung eine Diharnstoff-Verbindung ist, die umfaßt einen Amin-Rest, der ausgewählt wird aus mindestens einem Vertreter aus der Gruppe Cyclohexylgruppe, C_n-Alkylcyclohexylgruppe (n=7 bis 12), geradkettig
25 C_n-Alkylgruppe (n=8 bis 20), und einen Isocyanat-Rest, der eine divalente, einen aromatischen Ring enthaltende C_n-Kohlenwasserstoffgruppe (n=6 bis 15) umfaßt.
5. Wälzlager nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das pH-Einstellungsmittel eine alkalische Substanz ist, die ausgewählt wird aus mindestens einem Vertreter aus der Gruppe Aminverbindung, organisches Metall-
30 salz, organisches Säuremetallsalz und anorganische alkalische Verbindung.

6. Wälzlager nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die genannte Amin-Verbindung mindestens ein Vertreter aus der Gruppe der primären bis tertiären Aminverbindungen, die eine aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe, eine alicyclische Kohlenwasserstoffgruppe oder eine aromatische Kohlenwasserstoffgruppe mit jeweils C_n Kohlenstoffatomen ($n=1$ bis 24) oder ein Derivat davon ist.
7. Wälzlager nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das genannte organische Metallsalz oder das genannte organische Säuremetallsalz als
- 10 pH-Einstellungsmittel eine C_n -Kohlenwasserstoffkette ($n=6$ bis 24), welche die Alkylgruppe darstellt, und ein Metallelement, welches das Metallsalz aufbaut, ausgewählt aus mindestens einem Vertreter aus der Gruppe Alkalimetall, Erdalkalimetall, Aluminium und Zink, aufweist.
- 15 8. Wälzlager nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die genannte alkalische anorganische Verbindung ausgewählt wird aus mindestens einem Vertreter aus der Gruppe Metallhydroxid, Metallcarbonat, Metallborat und Metallsilicat.
- 20 9. Wälzlager, das äußere und innere Laufringe und Wälzkörper aufweist, die drehbar zwischen die äußeren und inneren Laufringe eingesetzt sind, mit einem Schmiermittel, das in dem ringförmigen Raum eingeschlossen ist, der durch die Wälzkörper und die Laufringe gebildet wird, dadurch gekennzeichnet, daß das genannte Schmiermittel umfaßt ein Grundöl, ein Verdickungsmittel,
- 25 ein pH-Einstellungsmittel und ein Reaktionsfilmbildungsmittel, das auf der Laufbahn-Oberfläche oder der Wälzoberfläche einen Reaktionsfilm bilden kann, das ausgewählt wird aus mindestens einem Vertreter aus der Gruppe organisches Metallsalz und aschefreie Dialkyldithiocarbamidsäure, und das einen Wasserstoffionenexponenten-pH-Wert aufweist, der auf einen Bereich
- 30 von 5 bis 13 eingestellt ist.

10. Wälzlager nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das genannte organische Metallsalz als Reaktionsfilmbildungsmittel ausgewählt wird aus mindestens einem Vertreter aus der Gruppe Dialkyldithiocarbamidsäure-Verbindung, Dialkyldithiophosphorsäure-Verbindung, Organozink-Verbindung und Zinkalkylxanthogenat oder Methylenbisdialkyldithiocarbamidsäure.
11. Wälzlager, das äußere und innere Laufringe und Wälzkörper aufweist, die drehbar zwischen die äußeren und inneren Laufringe eingesetzt sind, mit einem Schmiermittel, das in den ringförmigen Raum eingeschlossen ist, der durch die Wälzkörper und die Laufringe gebildet wird, dadurch gekennzeichnet, daß das genannte Schmiermittel umfaßt ein Grundöl, ein Verdickungsmittel, ein pH-Einstellungsmittel und 0,001 bis 3 Gew.-% Teilchen, die eine anorganische Verbindung umfassen, mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von $\leq 2 \mu\text{m}$ und dessen Wasserstoffionenexponenten-pH-Wert auf den Bereich von 5 bis 13 eingestellt ist.
12. Wälzlager nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die genannte anorganische Verbindung ausgewählt wird aus mindestens einem Vertreter aus der Gruppe Metalloxid, Metallhydroxid, Metallocarbonat oder Hydrat davon; Metallnitrid, Metallocarbid; Tonmineral; Diamant und festes Schmiermittel.
13. Wälzlager, das äußere und innere Laufringe und Wälzkörper aufweist, die zwischen die äußeren und inneren Laufringe rotierbar eingesetzt sind, mit einem Schmieröl, das in dem ringförmigen Raum eingeschlossen ist, der von den Wälzkörpern und den Laufringen gebildet wird, dadurch gekennzeichnet, daß das genannte Schmiermittel umfaßt ein Grundöl, ein pH-Einstellungsmittel und ein Verdickungsmittel, ausgewählt aus mindestens einem Vertreter aus der Gruppe aromatische Diharnstoff-Verbindung und nicht-aromatische Diharnstoff-Verbindung, und daß das genannte Schmiermittel einen Wasserstoffionenexponenten-pH-Wert aufweist, der auf den Bereich von 5 bis 13 eingestellt ist.

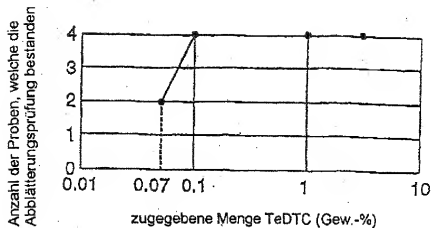
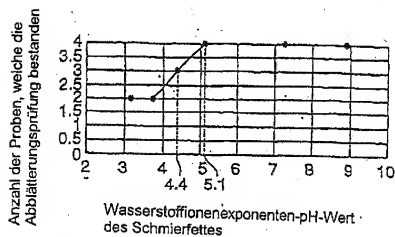
Fig. 1Fig. 2

Fig. 3

